

RESUMEN

Actualmente, el problema medioambiental del ciclo urbano del agua ha suscitado un creciente interés debido a que las reservas de agua potable están cada vez más limitadas por la escasez de lluvias. Por eso, las autoridades gubernamentales a nivel mundial han endurecido las normativas de vertido de aguas residuales, exigiendo su tratamiento. Este hecho ha requerido de nuevos estudios de procesos que permitan cumplir con dichas normativas.

Teniendo en cuenta esta problemática, el Grupo Químico y Farmacéutico SOLVAY se ha propuesto valorizar fuentes de sal procedentes de vertidos de rechazo, tanto de tratamientos industriales como de obtención de agua potable mediante desalación, en la electrólisis. Con este fin se ha realizado el presente proyecto de evaluación de la reutilización de residuos salinos en la industria cloro-álcali mediante celdas de membrana (UE-M).

Una UE-M puede definirse como un proceso de electrólisis de salmuera donde se realiza la producción de cloro mediante unidades de membrana. La utilización de una célula electrolítica de membrana hace que las etapas de purificación de la salmuera deban realizarse en un mayor grado que en otros procesos electrolíticos.

Para cumplir las necesidades de concentración en NaCl en la entrada de las celdas de electrólisis, se han considerado dos fuentes alternativas de residuos con altas proporciones de sal. La primera procede de una desalación por ósmosis inversa teniendo por objetivo la potabilización de agua de mar. La segunda consiste en los residuos salinos producidos por la industria minera de sal y que están actualmente siendo vertidos al mar.

El presente proyecto, efectuado en el seno de la planta SOLVAY Martorell, define y describe la industria cloro-álcali, caracteriza las fuentes alternativas, evalúa las tecnologías actuales de purificación de salmuera y presupuesta la conversión de proceso.





ÍNDICE

| | |
|--|-----------|
| RESUMEN | 1 |
| ÍNDICE | 3 |
| GLOSARIO | 7 |
| PREFACIO | 9 |
| Origen del proyecto | 9 |
| Motivación..... | 10 |
| INTRODUCCIÓN | 11 |
| Objetivos del proyecto | 11 |
| Alcance del proyecto | 11 |
| 1. INDUSTRIA DEL CLORO-SOSA | 12 |
| 1.1. Descripción del sector | 12 |
| 1.1.1. A nivel mundial..... | 12 |
| 1.1.2. Solvay | 13 |
| 1.1.3. SOLVAY Martorell..... | 14 |
| 1.2. Producción mediante Electrólisis | 16 |
| 1.2.1. Introducción | 16 |
| 1.2.2. Celdas de mercurio..... | 18 |
| 1.2.3. Celdas de diafragma..... | 20 |
| 1.2.4. Celdas de membrana | 22 |
| 1.2.5. Comparación y elección entre las tres tecnologías | 24 |
| 1.3. Fuentes de NaCl | 26 |
| 1.3.1. Fuente actual de NaCl en SOLVAY Martorell | 26 |
| 1.3.2. Fuentes alternativas de NaCl..... | 28 |
| 1.4. Tratamientos de salmueras | 31 |
| 1.4.1. Purificación | 31 |
| 1.4.2. Agua de mar | 34 |
| 1.4.3. Residuos de una planta desaladora | 34 |
| 1.4.4. Residuos del colector de salmuera del Llobregat | 34 |



| | |
|--|-----------|
| 2. CARACTERIZACIÓN DE FUENTES ALTERNATIVAS DE NaCl | 35 |
| 2.1. Agua de mar | 35 |
| 2.1.1. Generalidades | 35 |
| 2.1.2. Análisis | 36 |
| 2.2. Residuos de plantas de desalación..... | 37 |
| 2.3. Salmueras de industrias mineras | 39 |
| 3. OBJETIVOS EN CALIDAD DE TRATAMIENTO | 41 |
| 3.1. Introducción | 41 |
| 3.2. Proceso actual de depuración en Martorell..... | 43 |
| 3.3. Intercambio iónico..... | 48 |
| 3.4. Nueva tecnología: Nanofiltración..... | 52 |
| 3.5. Experiencia a partir del agua de mar..... | 53 |
| 3.5.1. Concentración del agua de mar mediante electrodiálisis | 54 |
| 3.5.2. Electrólisis del agua de mar concentrada..... | 59 |
| 3.5.3. Conclusiones | 65 |
| 3.6. Evaluación del proceso de purificación para las fuentes alternativas..... | 65 |
| 3.6.1. Fuentes alternativas y purificación primaria..... | 65 |
| 3.6.2. Purificación secundaria:..... | 67 |
| 3.6.3. Purificación especial | 69 |
| 3.7. Conversión del proceso de amalgama de mercurio en uno de membrana | 71 |
| 4. ANÁLISIS ECONÓMICA DE LA CONVERSIÓN DE PROCESO | 72 |
| 4.1. Coste de inversión | 72 |
| 4.2. Coste de producción de cada método | 76 |
| 4.3. Balance económico | 79 |
| 4.3.1. Reducción de consumo eléctrico:..... | 79 |
| 4.3.2. Costes diversos de explotación | 80 |
| 4.3.3. Amortización | 80 |
| 5. PRESUPUESTO DEL PROYECTO | 81 |
| CONCLUSIONES | 84 |
| AGRADECIMIENTOS | 87 |
| BIBLIOGRAFÍA | 88 |
| Referencias bibliográficas | 88 |
| Bibliografía complementaria | 92 |



| | |
|--|-----------|
| ANEXOS | 94 |
| Anexo A. Recursos del proyecto Sostaqua..... | 94 |
| Anexo B. Composición del suelo en Cardona..... | 97 |
| Anexo C. Requerimientos para las celdas de Membranas..... | 98 |
| Anexo D. Composición detallada del agua de mar..... | 100 |
| Anexo E. Nociones de cromatografía iónica | 102 |
| Anexo F. Compromiso voluntario del sector cloro-álcali Europeo | 104 |
| Anexo G. Electrodíálisis y características de la planta piloto en Rosignano..... | 105 |



GLOSARIO

En el proyecto se hace referencia a abreviaturas o siglas para sintetizarlo al máximo. A continuación se reseñan dichas abreviaturas.

| | |
|----------|--|
| Agbar | Sociedad General de Aguas de Barcelona (Grupo Agbar). |
| AGC | Asahi Glass Co |
| CENIT | Consortios Estratégicos Nacionales en Investigación Técnica. |
| Cetaqua | Centro de Investigación creado por Agbar, el Csis y la UPC. |
| Csis | Consejo Superior de Investigaciones científicas. |
| DSA | Ánodo Dimensionalmente Estable |
| ED | Electrodialisis |
| ICP | Inductively Coupled Plasma. Espectrómetro de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente. |
| NF | Nanofiltracion |
| OI | Ósmosis Inversa |
| PVC | Poli-Cloruro de Vinilo |
| Sostaqua | Proyecto con SOLVAY, Agbar y UPC que tiene como objetivo mejorar el ciclo sostenible del agua |
| UE-D | Unidad de Electrólisis mediante diafragma |
| UE-Hg | Unidad de Electrólisis mediante mercurio |
| UE-M | Unidad de Electrólisis mediante membrana |
| UF | Ultrafiltración |
| UPC | Universitat Politècnica de Catalunya. |
| VC | Cloruro de Vinilo |





PREFACIO

Uno de los problemas más importante que hay que resolver en un futuro inmediato es la escasez de caudal y calidad de agua potable para el consumo humano.

Por todo ello se ha planteado la necesidad de recurrir a recursos no naturales como la desalación que permite garantizar el suministro de caudales constantes con una alta calidad del agua suministrada independientemente de la climatología.

La desalación es una técnica consistente en eliminar la sal del agua salobre, tanto aguas marinas como aguas procedentes de procesos industriales, obteniendo una calidad muy buena del agua desalada.

Los aspectos ambientales de la desalación han sido relativamente poco estudiados. Tradicionalmente se ha considerado que los beneficios (el propio hecho de poder disponer de nuevos recursos hidráulicos) superan a los inconvenientes. Sin embargo, el grado creciente de conciencia y de preocupación ambiental, ha despertado el interés de los sectores implicados. Así, frente a las ventajas, aparecen también ciertos inconvenientes o impactos negativos. Aspectos como la utilización intensiva de energía, los vertidos de salmueras o de los propios productos químicos utilizados en los procesos, requieren cierta atención. El residuo de las desaladoras, la salmuera, muy concentrado en sales, presenta diferencias de pH y temperatura respecto del agua original y contiene productos químicos como biocidas, anti-incrustantes, anti-espumantes y metales pesados, que luego son vertidos al mar.

Paralelamente al anterior estudio, se ha considerado la contaminación producida en la extracción de la potasa, donde se generan aguas con alto contenido salino procedentes de las escombreras y de la limpieza de los materiales, las cuales son vertidas al mar para evitar perjudicar a los ríos y a los acuíferos.

La incertidumbre sobre el impacto real de la salmuera y de los residuos salinos, ha hecho que se establezcan programas de investigación para dar usos alternativos a las salmueras

Origen del proyecto

Desarrollar nueva tecnología para el sector del agua adaptada a las especificidades del clima mediterráneo es el principal objetivo con el que nace Cetaqua, el centro de investigación creado por Aguas de Barcelona (Agbar), el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (Csic) y la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC).



Cetaqua coordinará Sostaqua, un proyecto para lograr un ciclo urbano del agua autosostenible en el que participan 16 empresas. El programa está subvencionado por el Ministerio de Industria, Turismo y Comercio (Anexo A).

En 2006, el Grupo Agbar de Aguas de Barcelona, invita el Grupo Químico y Farmacéutico SOLVAY a participar en el consorcio de empresas para realizar una investigación, dedicada al aprovechamiento de residuos salinos de una planta desaladora y de una industria minera, en un proceso industrial. La empresa tiene ya un proceso de fabricación del cloro a partir de sal procedente de las minas de Suría. [CENIT, 2007]

El objetivo del proyecto de SOLVAY, ha sido definido como la valorización y minimización de salmueras y residuos salinos procedentes de una etapa de desalación y también de la zona minera de Llobregat, en la que se utiliza a lo largo del río un colector de salmuera, pasando por Martorell antes de emitir al mar. La función principal de SOLVAY durará 4 años, con un tema inicial tratado en proyecto final de carrera. Este se centra en los análisis sobre salmueras del colector de la zona industrial de Llobregat y de una planta desaladora piloto para luego caracterizarlas.

El proyecto fue propuesto por el profesor Jose Luis Cortina del laboratorio de Ingeniería Química y Carlos Aladjem de SOLVAY Ibérica en Barcelona.

Motivación

Este proyecto de fin de carrera constituye la última etapa en Barcelona de mi programa de doble Titulación, bajo la convención firmada entre la Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona y la Escuela Nacional Superior de Mecánicas y Micro-técnicas de Besançon. En Besançon mi formación académica se orientó principalmente al campo de la fabricación industrial. En Barcelona, amplie mi campo de conocimientos de medio ambiente, tecnología energética y materiales plásticos. El tema de este proyecto incluye también mucha teoría química, que es otro tema que me motiva.

El proyecto es una investigación real e innovadora en un campo de la ingeniería del medio ambiente en plena expansión. Se desarrolla en el seno del laboratorio de SOLVAY en Martorell.



INTRODUCCIÓN

Objetivos del proyecto

El primer objetivo de este proyecto es de realizar un estudio experimental para obtener una base de datos suficientemente fiable que permita evaluar la calidad del residuo salino de desalación, así como de salmueras residuales de actividades mineras. Seguidamente estableceremos un sistema de tratamiento de salmuera en vistas a su valorización en un proceso industrial.

Se trata de identificar, analizar y entender los parámetros que influyen en la viabilidad de acondicionar una planta de electrólisis utilizando celdas de membrana con dos tipos de fuentes alternativas. El análisis y la confrontación de los resultados obtenidos con diferentes fuentes de residuos salinos y para diferentes escenarios permitirán una caracterización completa del sistema de depuración necesario.

Alcance del proyecto

De momento, la mayoría de las celdas de membrana producen el gas cloro por electrólisis a partir de salmuera procedente de minas de sal. La principal motivación de la utilización de salmuera procedente de una desaladora o de un colector de residuos salinos industriales es la de valorizar los vertidos salinos que se están actualmente vertiendo al mar y favorecer la potabilización del agua de mar a fin de disminuir el consumo de agua de los ríos y acuíferos.

Al principio, estudiamos la industria más sostenible del gas cloro a través de sus procesos de electrólisis, de las diferentes fuentes de sal disponibles y de los tratamientos actuales cuantificar los parámetros influyentes sobre el buen funcionamiento de la electrólisis con membrana. A continuación definimos los objetivos de tratamiento con finalidad de proponer un nuevo concepto de depuradora. Finalmente, el desarrollo del proyecto acaba con un análisis económico del conjunto sostenible.



1. INDUSTRIA DEL CLORO-SOSA

Esta parte constituye el estudio preliminar del proyecto sobre cada etapa del proceso industrial que queremos investigar, el sector, el método de producción, las fuentes posibles de materia prima y la purificación.

1.1. Descripción del sector

Poco a poco centramos la presentación del sector cloro-álcali, desde el nivel mundial hacia la fábrica en Martorell de SOLVAY.

1.1.1. A nivel mundial

La industria del cloro-álcali produce cloro (Cl_2) e hidróxido de sodio (NaOH) o hidróxido de potasio (KOH), mediante la electrólisis de una solución salina. Las principales tecnologías aplicadas en la fabricación del cloro son la electrólisis en celdas de mercurio, diafragma y membrana, utilizando principalmente cloruro de sodio (NaCl) como materia prima o, en menor grado, cloruro de potasio (KCl), cuando es para producir hidróxido de potasio. Iniciada la producción en 1890, actualmente cuenta con una capacidad de producción anual próxima a $3,5 \cdot 10^7$ toneladas de cloro. El consumo energético necesario para tal capacidad de producción es de 108 MWh. [MARTÍNEZ, 2003]

La distribución geográfica de los procesos cloro-álcali por diversas partes del mundo difiere de una manera apreciable con respecto a la capacidad de fabricación de cloro. El año 2001 era la siguiente:

- Europa Occidental, dónde predomina el proceso de celda de mercurio: 54%,
(47% en 2005 véase *Figura 1.1*)
- Estados Unidos, donde predomina el proceso de celda de diafragma: 75%
- Japón, donde predomina el proceso de celda de membrana: > 90 %

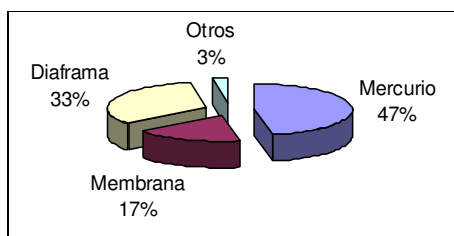


Figura 1.1. Medios de producción de cloro en Europa occidental (2005)
[SFC, 2005]



El sector del cloro-álcali en Europa se ha desarrollado con el tiempo y es geográficamente disperso. La coproducción de cloro y de hidróxido de sodio en cantidades prácticamente iguales es inevitable. Ambos productos se utilizan para usos finales muy diferentes con unas dinámicas de mercado diversificadas y, sólo en contadas ocasiones, la demanda de ambos coincide.

En el Estado español, de las seis comunidades autónomas con plantas de producción, la comunidad con más capacidad instalada es Cataluña, con 558.000 t de cloro anual, es decir, con el 67,5% del total del país. De estas plantas, 503.000 t tienen la tecnología de mercurio y las 55.000 t restantes la tecnología de membrana. La capacidad instalada en Cataluña representa un 66,5% del total español en tecnología de mercurio, mientras que en tecnología de membrana el porcentaje sobre el total del Estado español es del 78,5%. La capacidad total de producción de cloro en las nueve plantas que actualmente funcionan en España es de 828.000 toneladas anuales, lo que supone el 8% de la capacidad de los países de Europa occidental, que se sitúa en casi 10 millones de toneladas. [ANE, 2005]

En Cataluña hay tres empresas de este sector, entre ellas SOLVAY en Martorell. En todas estas celdas, la materia prima es la salmuera de cloruro sódico (NaCl). Hay que mencionar que en Cataluña, toda la salmuera utilizada (aproximadamente 800.000 toneladas/año) son residuos mineros de las explotaciones de Súrria y Cardona.

Dentro de los innumerables usos del cloro destaca la fabricación de cloruro de vinilo para la producción de resinas de PVC con un 34% aproximadamente, es decir, 1/3 del total. La sosa cáustica que va asociada a la fabricación del cloro tiene aplicación en metalurgia, aluminio, vidrio, jabones, detergentes, textil, pulpa y papel, química básica, industria alimenticia, en depuración de aguas residuales y de otros sectores industriales. [MARTÍNEZ, 2003]

1.1.2. Solvay

SOLVAY es un Grupo Químico y Farmacéutico, presente en todo el mundo con cuatro sectores de actividad: Químico, Plásticos, Transformación y Farmacéutico, con una cifra de negocios en el año 2006 de 9,4 millares de euros. Cuenta con 400 centros de trabajos en 50 países y 29 000 empleados.

En Europa, cuenta con 9 sitios de producción, con los tres tipos de celdas por una producción total de cloro de 1 600 000 toneladas por año (Figura 1.2).





Hg = Celdas de mercurio D = Celdas de diafragma M = Celdas de membrana.

Figura 1.2. Sitios de producción SOLVAY en Europa con las producciones en toneladas por año.[EUROCHLOR, 2005]

Con la compra en 1920 de las minas de potasa de Súría (Barcelona), SOLVAY inicia sus actividades en Cataluña. Su presencia en España se consolida en 1947 con el establecimiento de su Dirección General en Barcelona. En 1972 entra en funcionamiento la fábrica de PVC de Martorell (Barcelona). Junto con la de Torrelavega (Cantabria), constituyen los pilares básicos de la compañía en España.

SOLVAY es un grupo que se preocupa por el medio ambiente. Esta es la razón por la que se implica en proyectos, como Sostaqua.

1.1.3. SOLVAY Martorell

A finales de los años 60, frente a la demanda y crecimiento del PVC en España, el Grupo SOLVAY decidió ampliar su capacidad de producción. Así con la existencia en Tarragona de un complejo petroquímico productor de etileno y la proximidad de la sal en Suria (Barcelona) aconsejaron emplazar un centro de producción en Cataluña. Por consecuencia, la Fábrica de SOLVAY en Martorell fue realizada y puesta en marcha en diciembre de 1972 con la mitad de la capacidad actual.

El 60% del PVC producido en España tiene su origen en el Complejo Industrial de Martorell. Ahí se desarrolla el proceso productivo completo de electrólisis por celdas de mercurio para



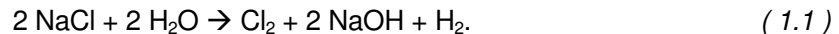
la obtención del producto final (PVC), en tres fases sucesivas, dependientes cada una de la anterior [SOLVAY, 2007]:

a) La obtención del cloro

Partiendo de materias primas tan básicas como la sal común y la energía eléctrica, y mediante un proceso de electrólisis, se obtienen una serie de productos fundamentales para la industria: cloro, sosa cáustica, hidrógeno, hipoclorito sódico y ácido clorhídrico.

La sal llega de Suria en tren y se mezcla con salmuera en el interior de un saturador, luego, sigue una serie de tratamientos antes de entrar en la sala de electrólisis. Veremos de manera más amplia el sistema de depuración de la fábrica en la parte 1.4.1.

El cloro se produce en una sala de cien electrolizadores donde globalmente se produce la reacción (1.1):



A base de salmuera disuelta en agua y energía eléctrica se obtiene cloro, sosa cáustica e hidrógeno a través las celdas de mercurio.

El cloro húmedo abandona la celda a 80°C. Para su utilización posterior se procede a su secado. El cloro seco y sin impurezas se envía en su mayor parte (95%) a la planta de cloruro de vinilo. El 5% restante se utiliza para la fabricación de hipoclorito sódico.

La sosa cáustica (NaOH) obtenida se enfría a 75°C. Luego pasa por un filtro de carbón activo para retener el mercurio que haya podido arrastrar, y en una segunda etapa de refrigeración. Se enfría a 40°C para enviarla a los depósitos de almacenamiento.

El hidrógeno producido tiene una riqueza del 99,99%, pero está saturado de mercurio y puede llevar algo de NaOH. Es preciso purificarlo, mediante un proceso de refrigeración y lavado. El 100% del hidrógeno producido se desmercuriza, y posteriormente un 85% del mismo es utilizado como combustible en el propio Complejo y el 15% restante previa compresión, se envía a los clientes.

b) La obtención de cloruro de vinilo,

La fabricación de cloruro de vinilo monómero (VC) en SOLVAY Martorell consta de tres unidades fundamentales:



- la Unidad de Cloración del etileno, donde se mezcla el cloro y el etileno, produciéndose una reacción espontánea y exotérmica, y obteniéndose el 1,2 - dicloroetano.
- la Unidad de Pirolisis del dicloroetano, en la que se produce el craking de la molécula, formándose una molécula de cloruro de vinilo y otra de cloruro de hidrógeno.
- la Unidad de Oxiclорación, en la que el cloruro de hidrógeno formado en la pirolisis, se hace reaccionar con etileno y oxígeno, obteniéndose de nuevo 1,2 - dicloroetano que se reintroduce en el proceso.

c) La obtención del PVC.

La reacción de polimerización del cloruro de vinilo se desarrolla según una poliadición que se efectúa mediante un mecanismo radicalario, por adición de millares de unidades monoméricas.

El PVC producido en SOLVAY Martorell se obtiene por polimerización en suspensión. Se han de introducir el monómero VC en agua con productos de adición particulares (iniciador y agente dispersante) para que las gotas de VC se transforman en granos de PVC. Así, se obtiene una suspensión de granos de PVC, que se separa del agua por centrifugación. Finalmente, se seca el PVC antes de conservarlo en silos.

1.2. Producción mediante Electrólisis

El objetivo de las descripciones que siguen sobre los métodos de producción es exclusivamente ilustrar la utilidad de cada tecnología para aprovechar la más apropiada para el proyecto desde un punto de vista medio ambiental.

1.2.1. Introducción

Se puede definir una electrosíntesis, como la tecnología mediante la que es posible producir una reacción química en una disolución en la que existen sustancias, inorgánicas u orgánicas, susceptibles de reducirse y oxidarse. Por eso, se necesita la aplicación, por medio de una fuente de alimentación de corriente continua, de una diferencia de potencial que genere un paso neto de corriente eléctrica entre dos conductores, llamados electrodos, en contacto con dicha disolución.



Dada la enorme importancia económica del proceso se han invertido grandes sumas en I+D lo que ha permitido desarrollar electrodos y membranas que han facilitado la aplicación de la electrosíntesis en otros campos y la mejora de los procesos existentes. Seguir las innovaciones en este proceso es importante para cualquier profesional involucrado en electrosíntesis.

La producción del cloro junto con el hidrógeno implica tecnologías avanzadas para evitar la formación de la mezcla de ambos que produciría una reacción explosiva. Así existen tres tecnologías, que difieren en el tipo de celda empleada:

- Celdas de mercurio,
- Celdas de diafragma,
- Celdas de membrana.

En las celdas de mercurio no existe una separación física entre el anolito y el catolito, al contrario de las de diafragma y las de membrana. A grandes rasgos el proceso de obtención de cloro, sosa e hidrógeno es el mismo en las tres tecnologías y puede dividirse en tres grandes etapas:

- Purificación de la salmuera formada por disolución del cloruro sódico procedente de yacimientos o depósitos naturales, o directamente tomada del mar,
- Electrólisis,
- Purificación de los productos obtenidos.

La etapa de purificación de la salmuera es necesaria, pues la disolución de cloruro sódico no es pura. Los metales alcalinotérreos que contiene precipitarían en el curso de la electrólisis disminuyendo la eficacia de la corriente y la vida de los electrodos, diafragmas y membranas.

El uso final de los productos tras su purificación es el siguiente:

- El Cl_2 se usa directamente en una planta química adyacente (situación no inusual, como la de Martorell) o se comprime y licua para su almacenamiento y transporte.
- La sosa se comercializa en disolución acuosa al 50% en peso, lo que exige una etapa de evaporación en las tecnologías de celdas de diafragma y membrana. Una parte se cristaliza para venderla en estado sólido.
- El hidrógeno se comprime para su venta, se utiliza directamente en plantas químicas adyacentes como materia prima o se quema para la obtención de energía en la propia planta de electrólisis.

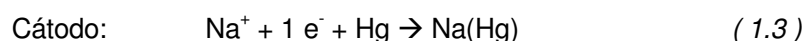


1.2.2. Celdas de mercurio

La electrólisis con celdas de amalgama de mercurio fue el primer método empleado para producir cloro a escala industrial y es el que se utiliza actualmente en la planta de Martorell.

Se emplea un cátodo de mercurio y un ánodo de titanio recubierto de platino u óxido de platino. El cátodo está depositado en el fondo de la celda de electrólisis y el ánodo sobre éste, a poca distancia.

La celda se alimenta con cloruro de sodio y, con la diferencia de potencial adecuada, se produce la electrólisis (1.2 y 1.3):



A continuación se procede a la descomposición de la amalgama de sodio (0,5% en peso de sodio) formada para recuperar el mercurio. La base sobre la que está la amalgama está ligeramente inclinada y de esta forma va saliendo de la celda de electrólisis y se pasa a un descomponedor relleno con grafito en donde se añade agua a contracorriente, produciéndose la reacción (1.4):



Al pasar por el descomponedor, se recupera el mercurio para su reutilización en el circuito.

Regulando la cantidad de agua que alimenta el reactor es posible obtener directamente la sosa a su concentración de comercialización, 50% en peso. En la *Figura 1.3* se esquematiza el proceso global. Sus condiciones generales son [SOLVAYMARTORELL, 2005]:

- Método de purificación de la salmuera: eliminación de los metales alcalinotérreos por precipitación en forma de hidróxidos por adición de hidróxido sódico, sosa cáustica.
- Concentración de salmuera de entrada a 25% en peso.
- Temperatura de electrólisis 60°C. En algunos casos, la salmuera se calienta usando el calor liberado en el reactor.
- La salmuera se acidifica para evitar la descomposición del cloro a hipoclorito sódico.
- Concentración de la salmuera de salida: 19% en peso.
- Concentración de la disolución acuosa de NaOH obtenida: 50% en peso.
- El mercurio del reactor se recicla a la celda.



Las características generales del sistema electroquímico son:

- Celdas con el fondo de acero ligeramente inclinado para que el mercurio se desplace a lo largo de su longitud.
- DSAs (Ánodo Dimensionalmente Estable) expandidos depositados sobre titanio de 30×30 cm como ánodos.
- Cada celda está dotada de 250 ánodos.
- Densidad de corriente entre 8.000 y $14.000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$.
- Voltaje de celda $4,4$ voltios.

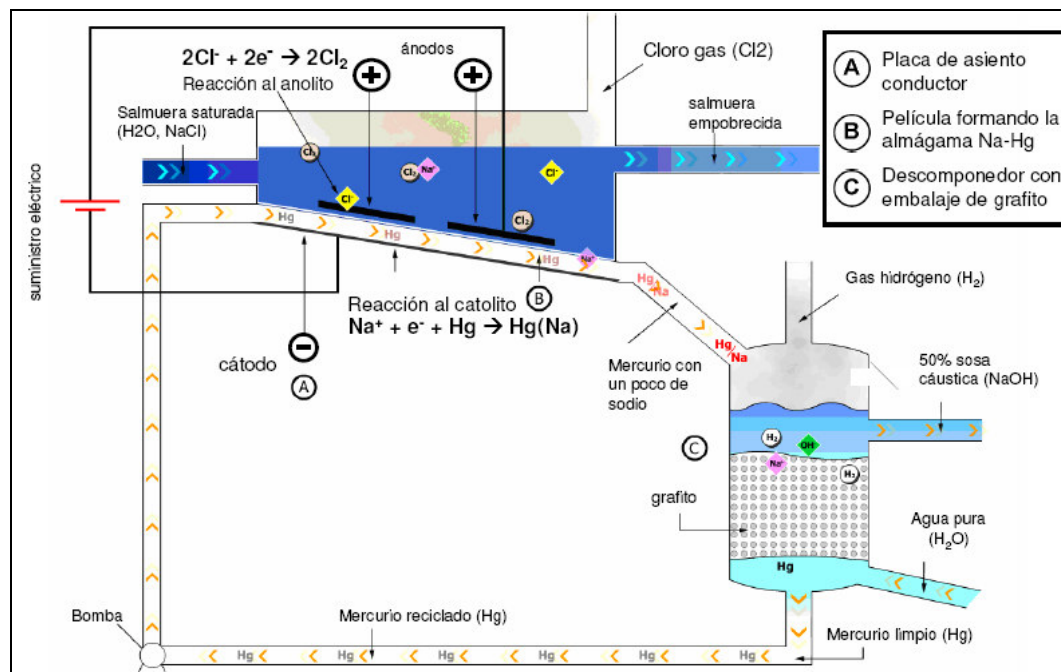


Figura 1.3: Esquema del proceso de fabricación de cloro y sosa utilizando celdas de mercurio. [EUROCHLOR]

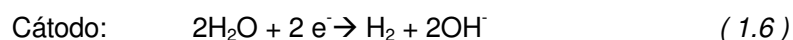
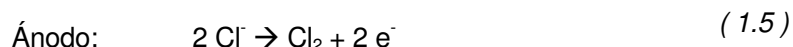
Usualmente, en una planta industrial se conectan en serie hasta 100 celdas como la descrita de tal forma que la corriente total está comprendida entre 180 y 315 kA, con un voltaje total de 480 V y una potencia requerida de 80 -160 MW.

El principal problema de esta tecnología está relacionado con las implicaciones medioambientales del mercurio. La legislación exige que su contenido en las aguas de vertido a colectores públicos sea inferior a 0,05 ppm [SOLVAY, 2003]. Este hecho junto con la mayor eficiencia energética de las celdas de membrana está favoreciendo la sustitución de las celdas de mercurio por estas últimas.



1.2.3. Celdas de diafragma

Este método se emplea principalmente en Canadá y Estados Unidos. Se alimenta el sistema continuamente con salmuera que circula desde el ánodo hasta el cátodo. Las reacciones que se producen son las siguientes (1.5 y 1.6):



En la *Figura 1.4* se esquematiza una celda de diafragma. Los compartimentos anódico y catódico se encuentren separados por un diafragma basado en amianto mezclado con diversos polímeros para mejorar su eficacia e incrementar su vida media (3 a 4 años): El amianto está en contacto directo con el cátodo. La salmuera se alimenta por el compartimiento anódico en una concentración de 30%. En el ánodo se produce cloro, y parte de la salmuera migra hacia el cátodo por difusión puesto que el diafragma es poroso. En el cátodo la reducción del agua produce hidrógeno e iones hidroxilo que junto con los iones sodio contenidos en la salmuera dan lugar a la sosa cáustica. Tanto el hidrógeno como la disolución de sosa contaminada con cloruro sódico salen por el parte interior del cátodo.

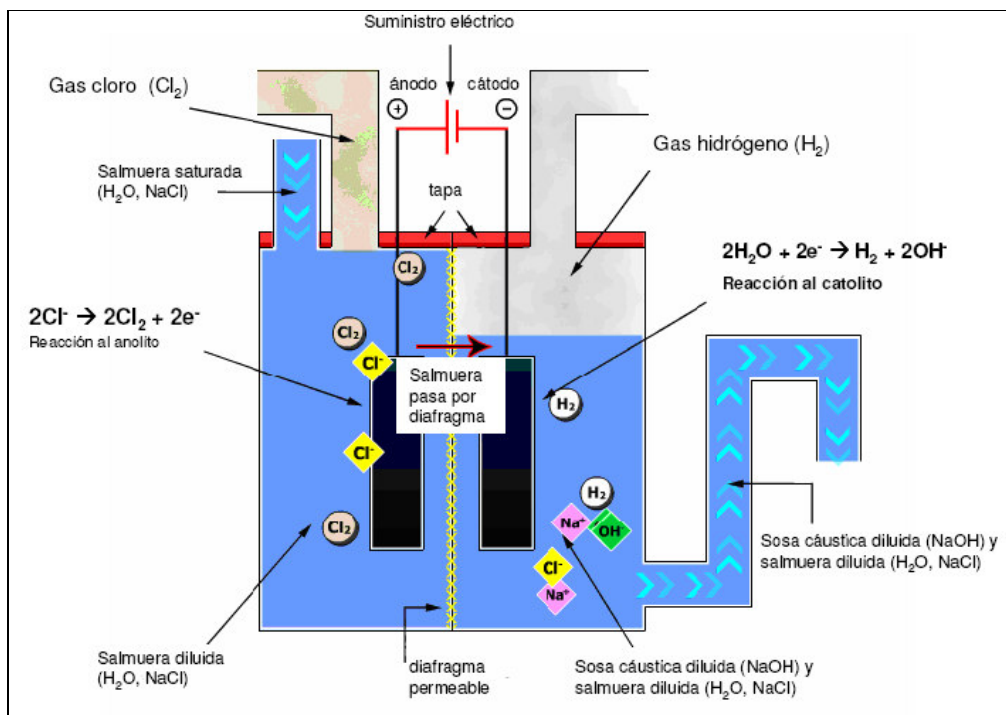


Figura 1.4. Esquema del funcionamiento de una celda de diafragma. Industria cloro-sosa. [EUROCHLOR]



El ánodo es un DSA mientras que el cátodo es una tela metálica de acero inoxidable recubierta con ciertos catalizadores como níquel expandido para minimizar el sobrevoltaje de desprendimiento de hidrógeno.

Los inconvenientes de este tipo de celdas están relacionados con el uso de un diafragma de amianto:

- No es una barrera selectiva de iones. Con el ión sodio, migra el ión cloruro hacia el catolito. Por tanto, la sosa cáustica está contaminada con cloruro sódico (1% al 50% en la sosa) lo que la inutiliza para muchas aplicaciones (aumenta la corrosión de los metales en contacto con la sosa).
- La concentración máxima de sosa obtenible en el cátodo es de 12% en peso para evitar su migración al anolito lo que originaría una pérdida de la eficacia de la corriente tanto respecto a la sosa como al cloro. Su presencia en el anolito favorecería la oxidación del agua a oxígeno que contaminaría al cloro. Asimismo, la gasificación del anolito daría lugar una pérdida de cloro por formación de hipoclorito sódico.
- La limitación de la concentración de sosa al 12% en peso exige eliminar por evaporación aproximadamente el 80% del agua para obtener la concentración de comercialización, 50% en peso. Esta etapa incrementa mucho el consumo específico de energía del proceso global (*Tabla 1.1*)
- La resistencia eléctrica del diafragma es alta lo que obliga a trabajar a densidades de corriente de $1.500 - 2.000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, pues valores superiores son económicamente inaceptables.
- El amianto es un material cancerígeno.



| Datos | Celdas de mercurio | Celdas de diafragma | Celdas de membrana |
|---|--------------------|---------------------|--------------------|
| Voltaje de celda, V | 3,9 – 4,2 | 2,9 – 3,5 | 3 – 3,6 |
| Densidad de corriente, $\text{kA} \cdot \text{m}^{-2}$ | 8 – 13 | 0,9 – 2,6 | 3 - 5 |
| Eficacia de la corriente Cl_2 , % | 97 | 96 | 98,5 |
| Consumo específico de energía. $\text{kWh/t}_{\text{NaOH}}$: (teniendo en cuenta concentración de la sosa a 50%) | 3.560 | 3.580 | 2.970 |
| Pureza del cloro, % | 99,2 | 98 | 99,3 |
| Pureza del hidrógeno, % | 99,9 | 99,9 | 99,9 |
| O_2 en Cl_2 , % | 0,1 | 1 – 2 | 0,3 |
| Cl^- en NaOH 50%, % | 0,003 | 1 – 1,2 | 0,005 |
| Concentración NaOH antes de la evaporación, % | 50 | 12 | 33 |
| Necesidad de purificar la salmuera | Pequeña | Media | Grande |
| Productividad por celda unitaria, Tons NaOH /año | 5.000 | 1.000 | 100 |
| Superficie de terreno para una planta de $10^5 \text{ t}_{\text{NaOH}}$ /año, m^2 | 3.000 | 5.300 | 2.700 |

Tabla 1.1. Datos comparativos para los tres tipos de tecnologías utilizadas en la industria cloro-sosa. [OCHOA, 1996a]

1.2.4. Celdas de membrana

Se introdujeron en el mercado a partir de 1970. Las reacciones redox son las mismas que en las de diafragma. La diferencia fundamental y crucial con éstas es que en las celdas de membrana (*Figura 1.5*) el material que separa el anolito del catolito es una membrana de intercambio catiónico perfluorada, selectiva a los iones sodio. Por lo tanto, el catolito no está constituido por la salmuera que difunde del anolito, sino por una disolución acuosa diluida de hidróxido sódico que se alimenta independientemente. Se obtiene así una disolución de sosa cáustica prácticamente exenta de iones cloruro.



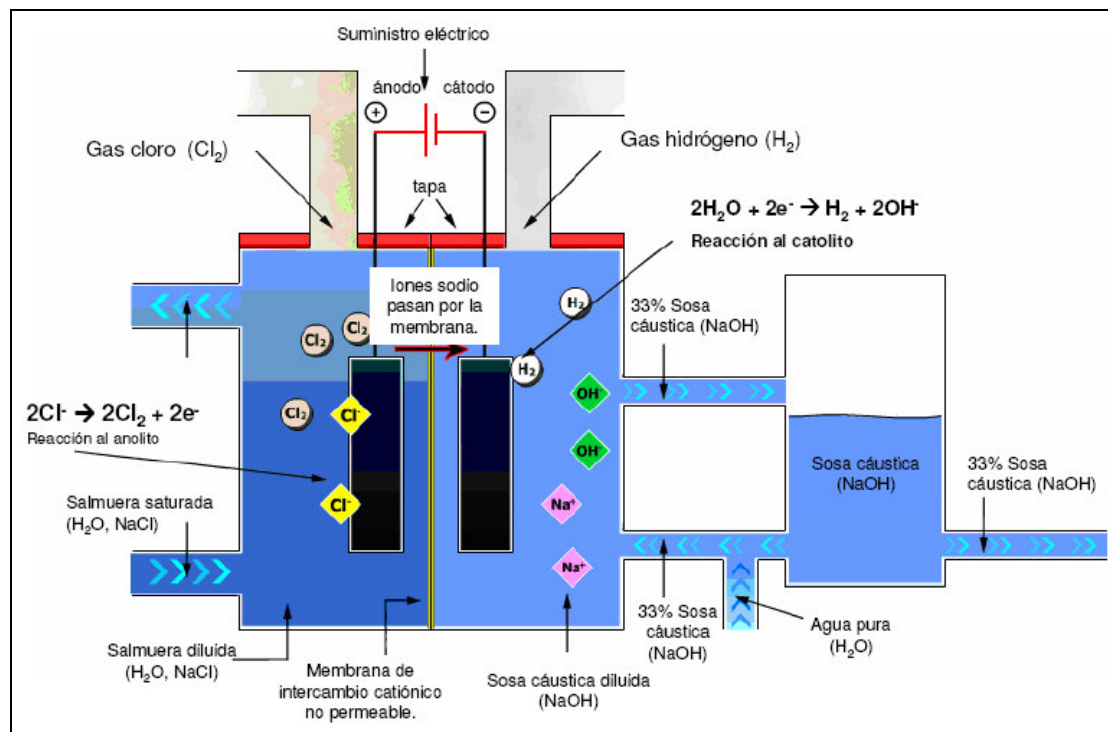
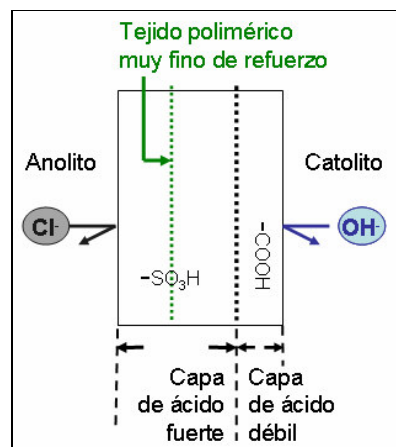


Figura 1.5: Esquema del funcionamiento de una celda de membrana. Industria cloro-sosa. [EUROCHLOR]

La salmuera se alimenta por el compartimiento anódico a una concentración del 25% en peso y a una temperatura de 80 – 95 °C. La membrana de intercambio catiónico es el tipo bicapa (Figura 1.6), y está diseñada para impedir el paso de iones cloruro del anolito al catolito, así como de los iones hidroxilo del catolito al anolito. Por tanto, la pureza del cloro es superior a la obtenida en celdas de diafragma.



Acido débil: $-\text{COOH}$. Acido fuerte: $-\text{SO}_3\text{H}$

Figura 1.6. Esquema de una membrana bicapa usada en la industria cloro-sosa. [OCHOA, 1996b]



Mediante las reacciones químicas adecuadas, y partiendo de una membrana de intercambio catiónico sulfónicos, se introduce en la cara que se enfrenta al catolito una capa de grupos carboxílicos.

Regulando el espesor de la capa de grupos carboxílicos es posible obtener una membrana útil para obtener una concentración de hidróxido sódico en el catolito comprendida entre 30 y el 35 % en peso, con una eficacia de la corriente superior al 95 % y sin un excesivo aumento en el consumo específico de energía.

Por regla general, el espesor de la capa de ácido débil está comprendido entre 5 y 30 micras. A medida que aumenta:

- Aumenta la resistencia eléctrica de la membrana.
- Disminuye el contenido de cloruro sódico (el anolito) en el catolito, en la disolución de hidróxido sódico. Es decir, aumenta la pureza del hidróxido sódico.

Entonces para una concentración de 33 % en peso de hidróxido de sódico, la energía necesaria para concentrarla hasta el 50% es del orden del 12% de la necesaria en celdas de diafragma.

Los ánodos son DSA y el cátodo de acero inoxidable recubierto con catalizadores para disminuir el sobrevoltaje de desprendimiento de hidrógeno. La celda opera a densidades de corriente entre 2.500 y 4.000 A · m⁻². La vida media de los ánodos y de las membranas es de tres a cinco años dependiendo de la pureza de la salmuera y de las condiciones de operación.

El principal inconveniente de las celdas de membrana es que la salmuera precisa de un procedimiento de purificación exhaustivo para evitar una drástica disminución de la vida de los ánodos y las membranas. El procedimiento de purificación incluye además de la precipitación de los metales alcalinotérreos en forma de hidróxidos, el paso de la salmuera a través de resinas de intercambio aniónico.

1.2.5. Comparación y elección entre las tres tecnologías

En la *Tabla 1.1* se comparan las condiciones generales de proceso y los rendimientos para las tres tecnologías actualmente utilizadas y en la *Tabla 1.2* se especifica la calidad exigida a la salmuera en las mismas. Más lejos se especifica las condiciones de funcionamiento de las membranas por los fabricantes según el parámetro de la densidad de corriente.



| Componente | Mercurio | Diafragma | Membrana |
|--------------------------|--------------------------------|-----------------------|------------------|
| <i>Fuentes</i> | <i>[SOLVAYMARTORELL, 2007]</i> | <i>[OCHOA, 1996a]</i> | <i>Tabla 3.1</i> |
| Ca + Mg | < 11 | 3 - 10 | < 0,02 |
| Estroncio | 1,5 - 3 | < 1 | < 0,04 |
| SiO ₂ soluble | — | — | < 10,0 |
| Aluminio | — | — | < 0,1 |
| Metales pesados | < 0,1 | <0,1 | < 0,1 |
| Hierro | < 1 | < 1 | < 1 |
| Bario | < 0,1 | < 0,1 | < 0,5 |
| Sulfato | 9 -10 | 2 – 5 | < 6 |
| Sólidos | < 3 | < 3 | < 1 |

Tabla 1.2: Electrólisis cloro-sosa. Calidad de la salmuera en función del tipo de celda utilizada. Todas las cantidades en $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, excepto para los sulfatos ($\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$).

Las celdas de membranas tienen la ventaja de producir una solución de sosa extremadamente pura y de consumir menos electricidad que los otros procesos. Además el proceso de celda a membrana no utiliza materiales sumamente tóxicos tal que el mercurio y amiente. Pero tiene también inconvenientes, algunas veces hay que evaporar la sosa cáustica obtenida para mejorar la concentración, y que para algunas aplicaciones, hay que de tratar el gas cloro obtenido para eliminar el oxígeno. Además, la salmuera que llega en la membrana tiene que presentar una alta calidad de pureza, que necesite muchas veces etapas de purificación suplementarias antes la electrólisis.

Los problemas medioambientales derivados del uso de mercurio así como el inconveniente, en el caso de las celdas de diafragma, de obtener una disolución de hidróxido sódico exenta de cloruro, junto con el elevado consumo energético del proceso global, ha favorecido la elección de las celdas de membrana en nuestro proyecto, que permiten obtener un producto de pureza análoga a la obtenida con mercurio.



1.3. Fuentes de NaCl

Nuestra investigación se centra alrededor de la fábrica de Martorell. Actualmente, la empresa produce cloro a partir de sal procedente de minas como la mayoría de los sitios de producción de cloro. Estudiaremos en esta parte, las nuevas fuentes que querríamos analizar para caracterizarlas en vistas de utilizarlas como materia prima en la producción del cloro y así minimizar los vertidos al mar.

1.3.1. Fuente actual de NaCl en SOLVAY Martorell

La extracción de potasa en la explotación minera de Súria, produce gran cantidad de residuos salinos, que son depositados en escombreras. Parte de estos residuos salinos son aprovechados y valorizados por SOLVAY, para obtener la sal industrial, necesaria para su proceso electrolítico.

Estos depósitos son los residuos sólidos que se producen de la flotación del material en la industria minera de producción de potasa, y que se acumulan en escombreras en el exterior de las minas, provocando un fuerte impacto ambiental debido a las filtraciones de agua de lluvia que saliniza acuíferos y ríos y al impacto visual que se producen. En la *Figura 1.7* vemos la parte de tratamiento del mineral de las instalaciones de Súria y detrás las escombreras de sal. Junto, la *Figura 1.8* muestra una manera de medir la cantidad de sal disuelta y arrastrada por las lluvias y que paran al río Cardener o en el mar gracias a un colector de salmueras. La utilización posible de estos residuos sólidos como subproducto supone una reducción del impacto que generan.

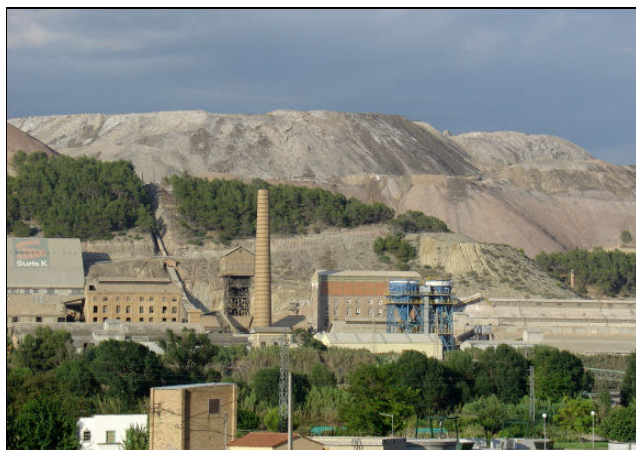


Figura 1.7. Panorama de una parte de las instalaciones mineras de Súria.
[BADIA, foto]



Figura 1.8. Medida de disolución de la sal por aguas de lluvia.
[BADIA, foto]



Estos residuos están formados básicamente por cloruro sódico con un pequeño porcentaje de cloruro potásico, cloruro de magnesio y restos insolubles. En la *Tabla 1.3* siguiente, se presenta su composición.

| Material | Cloruros (Cl-) % | Sodio (Na+) % | Potasio (K+) % | Magnesio (Mg++) % | Sulfato (SO4--) % | Total % |
|----------------------------|------------------|---------------|----------------|-------------------|--------------------|---------|
| Cloruro sodico (NaCl) | 50,5 | 32,7 | - | - | - | 83,2 |
| Cloruro de potasio (KCl) | 1,3 | - | 1,5 | - | - | 2,8 |
| Cloruro de magnesio (MgCl) | 1 | - | - | 0,4 | - | 1,4 |
| Insolubles | - | - | - | - | - | 1,1 |
| Altres | - | - | - | - | 2 | 3,7 |
| Agua (H ₂ O) | - | - | - | - | - | 7,8 |

Tabla 1.3. Composición genérica del material de las escombreras. [Badia, artículo]



La sal depurada en gran parte las impurezas que contiene, y secada, llega desde Súría a Martorell (50km) mediante trenes (*Figura 1.9*), que vacían su contenido a pie de fábrica. La planta de SOLVAY Martorell consume del orden de 400.000 ton /año de sal.

Allí, se diluye la sal transportada y se trata para eliminar los componentes no deseados en el proceso. En un futuro y debido al cambio a celdas de membrana, los requisitos de la salmuera de entrada a la celda serán más estrictos y los procesos de tratamiento deberán ser revisados. [SOLVAY, 2007]

Figura 1.9. El ferrocarril de transporte de sal de Súría a Martorell. [SOLVAYMARTORELL, 2005]



1.3.2. Fuentes alternativas de NaCl

En el objetivo de la revalorización de residuos salinos, presentaremos aquí tres fuentes alternativas a la actual, por la producción de cloro que son el agua del mar, el rechazo de una planta de desalación y lo del colector municipal de salmueras de Llobregat.

a) Agua del Mar

El agua de mar es una fuente de sal importante, ya que habitualmente contiene un 3,5 % en peso de media de sales disueltas, entre las que predomina el cloruro sódico. A demás, los océanos y mares contienen un 97,25% del total de agua que forma la hidrosfera con lo que se puede considerar un recurso abundante. Sin embargo, la presencia de ciertos elementos traza y su baja concentración supone un inconveniente para su uso directamente en membranas.

Esta primera fuente servirá sobre todo a tener una información del impacto de sus elementos sobre la membrana de electrólisis. Nos ayudará para caracterizar las salmueras procedentes de la planta de desalación del agua del mar.

b) Residuos salinos procedentes de una planta de desalación

La desalación de aguas procedentes del mar ha creado grandes expectativas en la cuenca mediterránea, pero también se ha constituido en fuente de polémica. Esta tecnología (*Figura 1.10*) se propone como un medio alternativo a los discutidos trasvases para conseguir recursos hídricos de calidad en una zona afectada por la escasez de agua.

Existen tres procesos básicos por los que se desala el agua del mar: por destilación multiefecto, multifase flash y por ósmosis inversa (OI). Esta última es la tecnología más utilizada en los últimos años en la zona Mediterránea debido a que consume menos energía, es más rápida y se obtiene una buena calidad del agua en relación a las concentraciones de partida. El impacto que tienen estos procesos en el medio marino es parecido y resulta sobre todo del vertido de las aguas residuales altamente concentradas en sal.

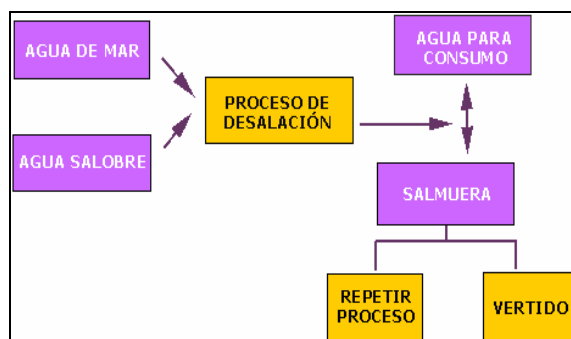


Figura 1.10. Esquema del proceso de desalación



Para eliminar las aguas residuales que genera este proceso de obtención de agua dulce sólo cabe su traslado y evacuación al mar. Este genera un impacto medioambiental, suponiendo por tanto una agresión a la biodiversidad marina.[EROSKI revista, 2004]

En las cercanías de Martorell, se proyecta construir una desaladora que produciría un vertido de concentrado a causa de la aplicación de la Ósmosis Inversa. A día de hoy, AGBAR está poniendo en marcha una planta piloto de la futura desalación del agua de mar (*Figura 1.11*), situada en El Prat. Dentro de unos meses, SOLVAY Martorell analizará el vertido de la planta piloto para caracterizar de manera más precisa esta fuente alternativa.



Figura 1.11. Fotografía de la planta piloto de ósmosis inversa en El Prat.

Con un tratamiento previo, esta salmuera podría ser utilizada en el proceso de producción de cloro, reutilizando así un residuo al que se le da un valor añadido como subproducto y evitando el impacto ambiental que supone su vertido. Sin embargo, los concentrados de las desaladoras tienen ciertos aditivos del tratamiento del agua y de la limpieza de las membranas de ósmosis que pueden afectar a las membranas de electrólisis y que se han de tener en cuenta antes de introducirlos en el proceso.

Los vertidos resultantes de la desalinización tienen un contenido mayor en sales que las aguas de origen, presentan diferencias de temperatura, de pH, de alcalinidad y contienen sustancias químicas utilizadas durante el proceso de depuración.

Hay que añadir el vertido de productos químicos (biocidas, anti-incrustantes y anti-espumantes) resultado del tratamiento del agua, así como también los vertidos puntuales que resultan del limpiado de las membranas y que constituyen aportes muy concentrados de sólidos en suspensión y detergentes. Sin embargo muchos de los componentes de los vertidos tienen un impacto demostrado sobre el medio marino y, en algunos casos (e.j. metales) no tanto por su concentración sino por la carga que representan.



c) Residuos salinos procedentes del colector de salmueras de Llobregat

La construcción del colector de salmuera de la cuenca del río Llobregat ha supuesto una gran mejora para la calidad del agua de la zona y del suministro a Barcelona. Se puso en marcha a principios del año 1990, donde recogía el vertido salino de las minas del Bages y filtraciones salinas de diferentes orígenes, entre ellas las filtraciones de las escombreras, transportando así un caudal de unos 120 l/s de salmuera al mar Mediterráneo.

El colector consta de dos conducciones (*Figura 1.12*), una de ellas transcurre por la zona del río Cardener, con una longitud de 38 km capta las salmueras residuales de escombrera y de la minería de Cardona y Súria. La conducción de la zona del río Llobregat tiene una longitud de 23 km y capta las de Balsareny y Sallent. Ambas conducciones confluyen en Castellgalí en una única tubería que transporta el líquido concentrado hasta Sant Boi de Llobregat y finalmente es transportada y bombeada por un emisario submarino de unos 3 km de longitud al mar. [Rovira, 2004]

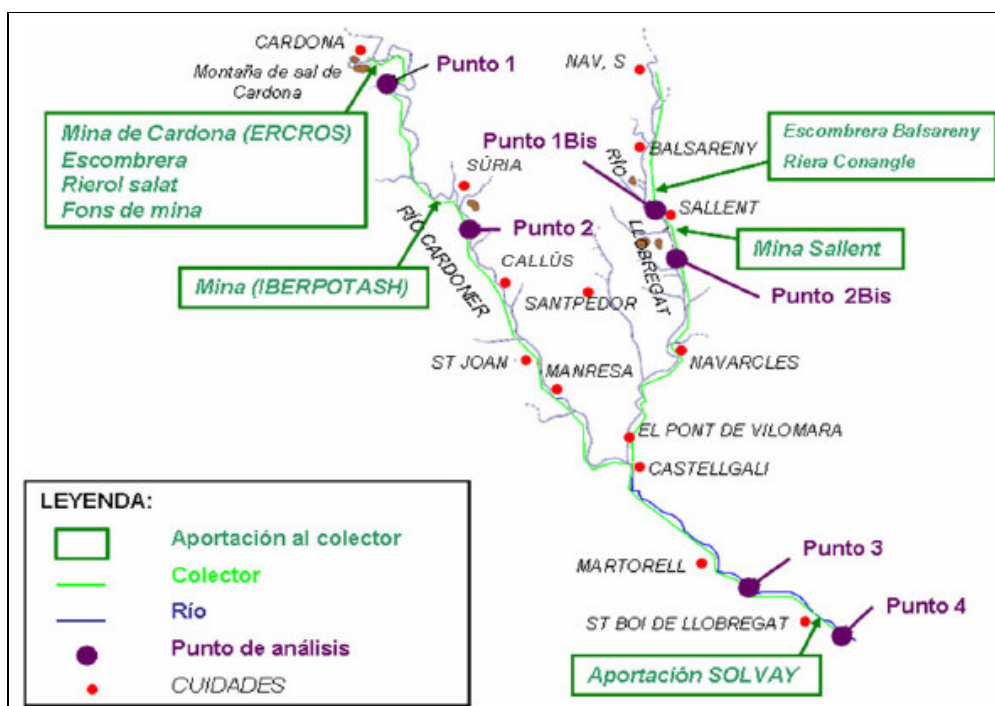


Figura 1.12: Esquema del Colector de Llobregat. [Agbar, 2005]

Debido a la composición del suelo (Anexo B) y a la industria minera, la salmuera que se transporta por el colector tiene una elevada concentración de cloruro sódico que podría aprovecharse para su uso en la fábrica de Martorell. Sin embargo también transporta otros elementos procedentes del suelo y de la actividad agrícola que serán necesarios controlar antes de introducir al proceso.



1.4. Tratamientos de salmueras

La introducción de la tecnología con membrana en la electrólisis del cloro-álcali ha incrementado notablemente la exigencia de pureza de las salmueras. Estudiaremos aquí las nuevas necesidades según las fuentes de NaCl presentada más arriba.

1.4.1. Purificación

Como podemos ver en la *Figura 1.13*, el procedimiento de purificación de las salmueras consiste en un sistema primario en procesos de mercurio y de diafragma, y en un sistema secundario suplementario en el proceso de membrana. Esa operación es necesaria para evitar los componentes indeseables (aniones de sulfatos, cationes de Ca, Mg, Ba y metales) y susceptibles de tener influencia sobre la electrólisis.

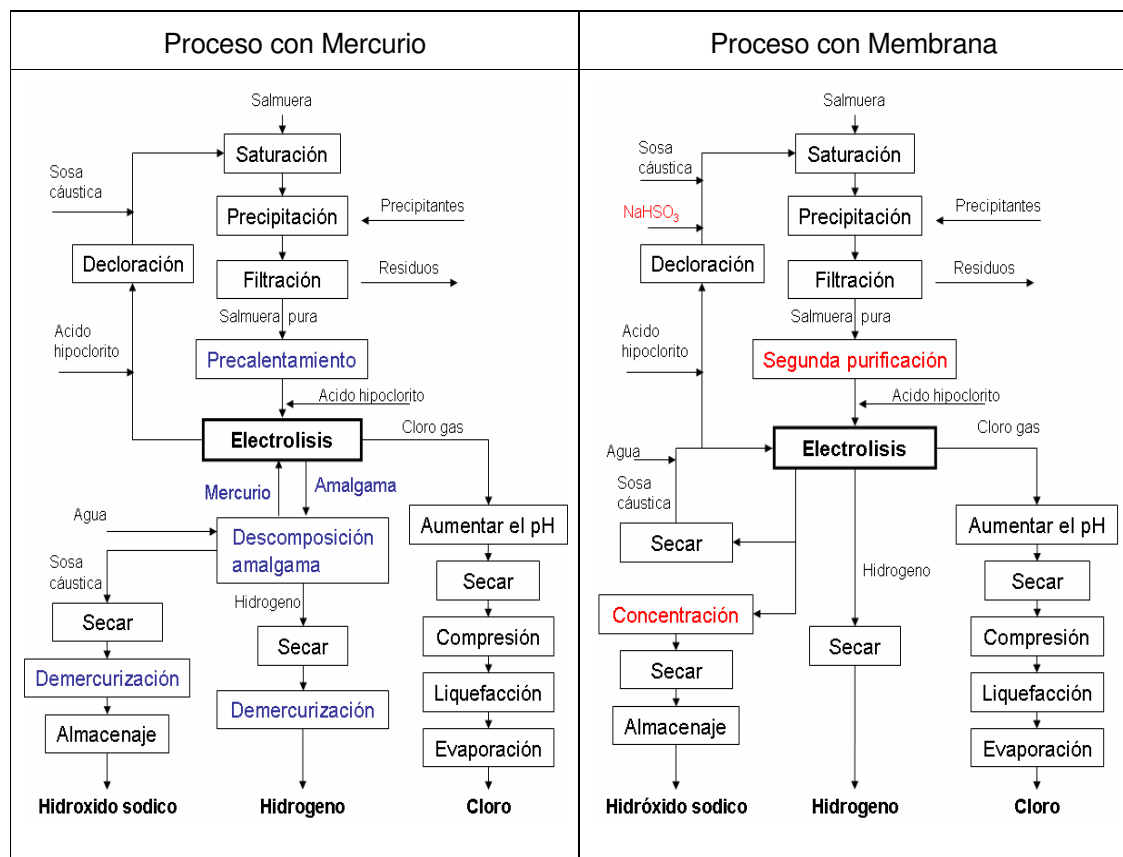


Figura 1.13. Diagramas esquemáticos de los dos principales procesos de cloro-álcali.
[IPPC, 2001a]



a) Primera purificación

PRECIPITACIÓN :

La etapa inicial de la purificación utiliza carbonato de sodio y hidróxido de sodio para precipitar los iones calcio y magnesio en forma de carbonato de calcio (CaCO_3) y de hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Es posible que metales (hierro, titanio, molibdeno, níquel, cromo, vanadio, tungsteno) precipiten también durante la operación en forma de hidróxido. El método clásico para evitar los metales, consiste en especificar su exclusión dentro de las condiciones de compra y de transporte especificadas para la sal. El sulfato sódico se controla añadiendo cloruro de calcio (CaCl_2) o sales de bario para eliminar los aniones sulfatos por precipitación del sulfato de calcio (CaSO_4) o del sulfato de bario (BaSO_4). La precipitación del sulfato de bario puede hacerse al mismo tiempo que la del carbonato de calcio y del hidróxido de magnesio, mientras que la precipitación del sulfato de calcio exige un recipiente distinto.

En el proceso de mercurio en Martorell no se precipitan los sulfatos, porque ya están controlados en Suria.

FILTRACIÓN:

Se elimina las impurezas resultantes de la precipitación mediante sedimentación, filtración o una combinación de ambas. Antes de estar eliminada, se concentra los barros de filtración hasta una proporción de sólidos de 60 a 80 % en peso dentro de filtros o centrifugadoras.

Las sustancias nocivas y los límites de SOLVAY para la electrólisis en celdas de mercurio son:

- Calcio (Ca) < 10 mg / kg
- Magnesio (Mg) < 1 mg / kg
- Sulfatos (SO_4^{2-}) < 10 g / kg



b) Segunda purificación: proceso de membrana

Para conservar el alto grado de eficacia de la membrana de intercambio iónico, la salmuera en la entrada tiene que estar purificada a un grado más alto que en los procesos tradicionales con mercurio o diafragma.

La etapa de precipitación sola no es suficiente para reducir las cantidades de calcio y magnesio. Hay que prever una etapa de depuración de agua en una segunda purificación. La *Figura 1.14* muestra la estructura posible de un sistema de purificación de salmuera utilizado en el proceso de celdas de membrana.

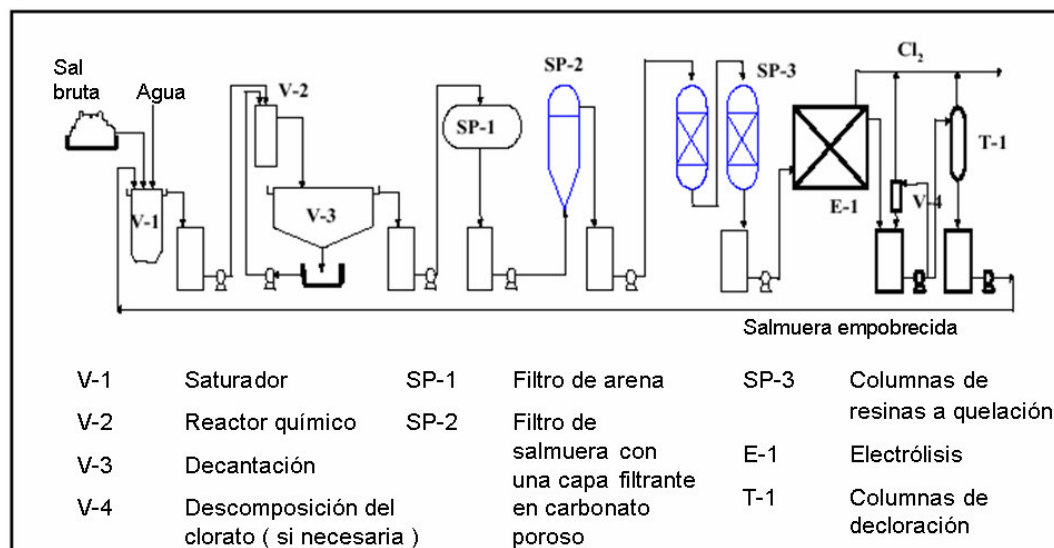


Figura 1.14. Estructura posible de un sistema de purificación de salmueras utilizadas en el proceso con membrana. [IPPC, 2001b]

La purificación secundaria de la salmuera consiste en una etapa de bifiltración y luego de una depuración de la salmuera en una unidad de intercambio iónico:

- La filtración secundaria utiliza generalmente filtros especiales para reducir notablemente la cantidad de materia en suspensión y proteger la resina de intercambio iónico.
- El tratamiento por resinas de quelación de intercambio iónico tiene como objeto llevar a nivel de ppb ($\mu\text{g/kg}$), la proporción de los metales alcalinotérreos. El Anexo C indica especificaciones para los metales, el ión sulfato (SO_4^{2-}) y otras impurezas. Las especificaciones pueden variar según la densidad de corriente deseada. Siendo más rigurosas cuanto mayor sea la densidad de corriente.



- La resina se regenera periódicamente con soluciones de ácido clorhídrico y hidróxido sódico de una alta pureza. En general una de las columnas con resina de intercambio iónico está en servicio mientras la otra se regenera.

El tratamiento secundario de la salmuera exige una columna de quelación pero en algunos casos la filtración no es necesaria.

Las condiciones de explotación y la calidad de la materia prima de la electrólisis determinan el tiempo de vida de la celda de membrana. Según la calidad de la salmuera determinamos la complejidad de la unidad de tratamiento de la salmuera.

1.4.2. Agua de mar

Debido a las bajas concentraciones del agua de mar, ésta deberá ser concentrada antes de poder ser utilizada en el proceso de producción. Así, pueden aparecer problemas dependiendo del sistema de concentración usado y de las concentraciones adquiridas.

Principalmente se encontrarán problemas con la materia orgánica disuelta y con los iones de sulfatos, calcio, magnesio, estroncio.

1.4.3. Residuos de una planta desaladora

El agua procedente de las desaladoras presentará el mismo problema que el agua de mar, ya que contendrá los mismos iones pero en más concentración. Además, presentará problemas por los componentes añadidos para evitar el daño de las membranas de ósmosis inversa (biocidas, reactivos de limpieza, etc).

1.4.4. Residuos del colector de salmuera del Llobregat

La salmuera del colector tendrá componentes procedentes del suelo y de la agricultura que deberán ser eliminados antes de la entrada en la celda de membrana. Así, los nitratos y otros compuestos como los sulfatos y el calcio y el magnesio deberán ser controlados.

Además, la elevada concentración de potasio puede suponer un problema, no para la membrana, sino para la pureza de la sosa obtenida, que se encontrará mezclada con hidróxido potásico. Esto puede suponer un impedimento para la venta del producto aunque no siempre se encuentran restricciones en la pureza de la sosa.



2. CARACTERIZACIÓN DE FUENTES ALTERNATIVAS DE NaCl

Consagramos esta parte a caracterizar las fuentes alternativas que querríamos aprovechar en un proceso de electrólisis mediante membrana.

2.1. Agua de mar

Distingamos en dos partes los análisis que se encuentra en la literatura y los que vienen de laboratorios SOLVAY.

2.1.1. Generalidades

El agua de mar es una disolución acuosa de muy diversas sales. Hasta los 2/3 de los elementos químicos naturales están presentes en el agua de mar, aunque la mayoría sólo como trazas. Seis componentes (*Figura 2.1*), todos ellos iones, suponen más del 99% de la composición de solutos.

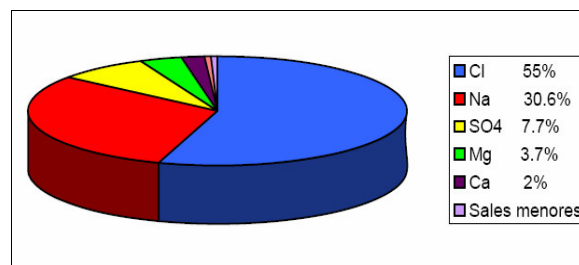


Figura 2.1. Composición del agua del mar.[Floor,2006]

El agua de mar, independientemente de su origen, contiene siempre los mismos tipos de sal en las mismas proporciones. La diferencia de salinidad entre aguas de orígenes diferentes se debe al agua dulce que se evapora o se agrega de los ríos y de la lluvia, así como del hielo y el deshielo.

La *Figura 2.2* muestra como la salinidad de los océanos cambia levemente de 32 g/kg (3,2 %) a 40 g/kg (4,0 %). La salinidad más baja se encuentra en los mares fríos particularmente durante el verano cuando el hielo se derrite. La más alta está en zonas desérticas donde llueve muy poco y hay gran evaporación. El Mar Rojo localizado en una región desértica y además completamente cerrado, presenta la máxima concentración en salinidad (40 g/kg) mientras que el Mar Mediterráneo sigue como el segundo mar cerrado (35-38 g/kg).



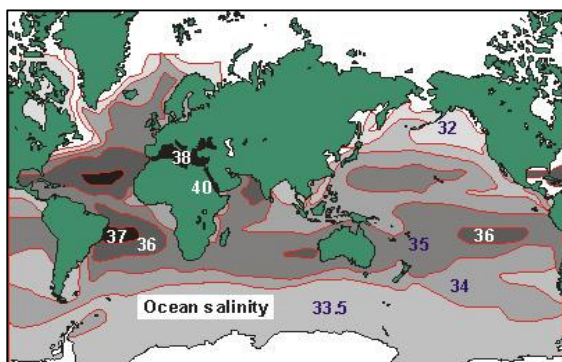


Figura 2.2. Mapa de la salinidad de los océanos. [Floor,2006]

2.1.2. Análisis

El laboratorio de investigación de SOLVAY Italia implantado en Rosignano ha realizado este año un estudio del proceso de electrólisis de membrana con agua de mar ultrafiltrada (segunda columna de la *Tabla 2.1*) a partir de una planta piloto (Parte 3.3).

Ponemos en relación con la *Tabla 2.1*, los análisis del agua de mar Mediterráneo en Martorell y Rosignano con los valores encontrados en la literatura (Anexo D). Se nota que el agua de mar analizada en Martorell está más concentrada en sales.

| | Literatura | Mediterráneo análisis Rosignano (g/kg) | Agua de mar después de una UF (g/kg) | Mediterráneo análisis Martorell (g/kg) |
|-------------------------------|---------------|--|--|--|
| | [Floor, 1996] | [Blancke, 2006] | | |
| Aniones | | | | |
| Cl ⁻ | 19,345 | 18,98 | 13 | 21,66 |
| SO ₄ ²⁻ | 2,701 | 2,65 | 1,31 | 3,35 |
| Br ⁻ | 0,066 | 0,06 | 0,03 | |
| | | | | |
| Cationes | | | | |
| Na ⁺ | 10,752 | 10,75 | 7,3 | 13,95 |
| Mg ⁺⁺ | 1,295 | 1,29 | 0,70 | 1,55 |
| Ca ⁺⁺ | 0,416 | 0,42 | 0,25 | 0,43 |
| Sr ⁺⁺ | 0,013 | 0,01 | 0,02 | |
| K ⁺ | 0,392 | 0,39 | 0,25 | 0,48 |
| | | | | |
| PSS | | 34,55 | 22,86 | |

Tabla 2.1. Concentración de los iones típicos en el agua del mar mediterráneo y después de una Ultrafiltración.



La ultrafiltración se precede de una dilución lo que explica el margen entre las concentraciones del agua del mar y el ultrafiltrado.

En Italia, se utiliza en el laboratorio de la unidad de investigación de Rosignano, la espectrometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP) para analizar los principales metales, y Martorell el cromatógrafo iónico (Anexo E).

De la *Tabla 2.1* se observa que aunque el cloruro sódico es la sal más abundante en el agua de mar, su concentración no es suficiente para ser utilizada directamente en una celda de membrana. Por lo tanto, será necesario un paso previo de concentración para aumentar la eficacia del proceso de electrólisis.

Además, se debe tener en cuenta que el agua de mar llevará un alto contenido de materia orgánica disuelta, y que tiene varios elementos traza que deben ser controlados en la etapa de concentración para evitar que sobrepasen los límites establecidos o que se produzca la precipitación en la celda. Por eso hay que tratarlas (según las especificaciones de las fabricantes de membranas), a través el purificación primaria (Ca, Mg) y a continuación con la purificación secundaria (Ca, Mg, Sr) o a través específicos tratamientos (Ni, Al).

2.2. Residuos de plantas de desalación

En el proceso de ósmosis inversa, el agua salina presurizada es separada de las sales disueltas mediante el paso a través de una membrana permeable, sin embargo el agua debe de ser pretratada para evitar daños en la membrana. El pretratamiento consiste en una etapa de cloración con cloro gas o hipoclorito sódico para desinfectar el agua y prevenir el crecimiento biológico que pueda causar fouling en las membranas; seguidamente se añaden floculantes, normalmente sulfato de aluminio $Al_2(SO_4)_3$ o sales ferricas como $FeCl_3$ o $Fe_2(SO_4)_3$, para evitar la aglomeración de las materias coloidales y se ajusta el pH con ácido sulfúrico. A continuación se añaden los agentes antiescalantes (polímeros) para evitar la precipitación de sales en la membrana y se pasa a la etapa de decloración donde se añade bisulfito sódico para eliminar el cloro residual libre que podría corroer las membranas.

En las cercanías de Martorell se encuentra una desaladora de Ósmosis Inversa. Los vertidos resultantes de la desalinización tienen un contenido mayor en sales que las aguas marinas captadas, presentan diferencias de temperatura, de alcalinidad y contienen las sustancias químicas utilizadas durante los procesos de limpieza y en el proceso de depuración para evitar daños en las membranas de ósmosis. Se estima que los vertidos procedentes de una planta desaladora consisten fundamentalmente en un 98,5% de



rechazo de agua con alto contenido salino y un 1,5% de agua de lavado de filtros y productos de limpieza [Latorre, 2004]. Los principales componentes del rechazo de la desaladora se muestran en la *Tabla 2.2*.

| 3. ANALISIS como ppm ion | Alim. Orig | Alim. Tratada | Conc. Rech. | Prod. Esperado |
|-----------------------------|---------------|------------------|----------------|-------------------|
| Calcio | 673.9 | 673.9 | 1224.6 | 0.8 |
| Magnesio | 1037.8 | 1037.8 | 1885.9 | 1.3 |
| Sodio | 13427.8 | 13427.8 | 24362.7 | 63.0 |
| Potasio | 366.2 | 366.2 | 663.9 | 2.4 |
| Estroncio | 7.0 | 7.0 | 12.7 | 0.0 |
| Cloruros | 22821.8 | 22821.8 | 41411.9 | 100.5 |
| Sulfatos | 3085.7 | 3085.7 | 5606.9 | 4.3 |
| Bicarbonatos | 272.0 | 272.0 | 493.5 | 1.3 |
| Carbonatos | 3.3 | 3.5 | 6.4 | 0.0 |
| Fluoruros | 1.0 | 1.0 | 1.8 | 0.0 |
| Silice | 3.1 | 3.1 | 5.6 | 0.0 |
| Boro | 4.1 | 4.1 | 7.0 | 0.5 |
| CO2 libre | 2.5 | 2.4 | 4.9 | 2.4 |
| Total como ion | 41703.7 | 41704.0 | 75682.9 | 174.2 |
| Total como meq/l | 712.6 | 712.6 | 1293.3 | 2.9 |
| EC uS/cm | 54439.9 | 54440.0 | 92297.6 | 338.4 |
| CO2 EC uS/cm | 1.8 | 1.7 | 2.5 | 1.7 |
| pH | 7.9 | 7.9 | 8.0 | 6.0 |
| Indice Langelier | 1.3 | 1.4 | 2.0 | -5.7 |
| Indice StiffDavis | 0.3 | 0.4 | 0.9 | -5.5 |

Tabla 2.2. Composición de salmuera obtenida en el arranque de una planta desaladora en Mediterráneo a 19 °C y con una conversión del 45% (fijase en la tercera columna). [Inima]

De la *Tabla 2.2* se puede observar que todos los elementos presentan un aumento de concentración en la corriente de rechazo. La concentración del rechazo dependerá del agua de mar utilizada y de la conversión obtenida, así como de los pretratamientos que se hayan aplicado.

El rechazo de la desaladora en general tendrá bajas concentraciones de materia orgánica debido al pretratamiento con cloración para la ósmosis inversa, aunque presentará altas concentraciones de hierro debido a los floculantes, polímeros por su uso como antiescalantes y NaSO₄ debido a la etapa de eliminación del cloro libre con bisulfito sódico entre otros. Además tendrá un alto contenido en sales, dependiendo de ratio de recuperación y su pH dependerá de las soluciones de limpieza utilizadas, que suelen ser primeramente ácidas y después básicas.

En general, la concentración en sales de los residuos de una planta de desalación por ósmosis inversa se dobla aproximadamente. Pasa de 35 a 70 g/kg para la proporción de



NaCl. Es una concentración superior al agua del mar, pero insuficiente para utilizarla como materia prima en la industria del cloro sin una etapa de pre-concentración.

2.3. Salmueras de industrias mineras

Debido a la composición del suelo, rico en carnalita y halita (que se detalla en el Anexo B), y a la industria minera de la zona, la salmuera que se transporta por el colector tiene una elevada concentración de cloruro sódico, cloruro de magnesio, cloruro de potasio y sulfatos.

Para el aprovechamiento en la planta de SOLVAY en Martorell, se podría utilizar la salmuera de este colector. La conexión se efectuaría antes de la aportación de SOLVAY. Es decir, tendría la misma composición que la que se analiza en Sant Boi de Llobregat. Se muestra en la *Tabla 2.3* sus principales componentes.

| | Maximo | Mediana | Minimo |
|--------------------------------------|---------|---------|--------|
| Alcalinitat (g CaCO ₃ /L) | 0,15 | 0,13 | 0,11 |
| Conductivitat (S/cm) | 0,44 | 0,36 | 0,06 |
| pH | 7,89 | 7,20 | 6,44 |
| Terbolesa (NTU) | 1800,00 | 122,54 | 1,00 |
| Bromuros (g/L) | 0,38 | 0,30 | 0,24 |
| Calcio (g/L) | 1,00 | 0,84 | 0,69 |
| Magnesio (g/L) | 7,00 | 5,20 | 3,50 |
| Cloruros (g/L) | 180,00 | 123,00 | 90,00 |
| Potasio (g/L) | 24,00 | 18,00 | 10,00 |
| Sodio (g/L) | 80,00 | 57,00 | 22,00 |
| Sulfatos (g/L) | 6,50 | 5,70 | 4,70 |
| Caudal (L/s) | 119,50 | 103,30 | 95,00 |

Tabla 2.3. Composición del agua del colector a su paso por Sant Boi de Llobregat. [AGBAR, 2005]

Sin embargo, la composición de la salmuera del colector es variable ya que tiene un fuerte componente estacional. Gran parte del caudal y de la carga proviene de las minas de potasa del Bages (77% del volumen y un 67% de las toneladas aportadas en el 2005) y que se mantienen más o menos estables a lo largo del año. Aunque otra parte proviene de las escorrentías del agua de lluvia y de las infiltraciones de las minas que dependen mayoritariamente de la época del año y de la solubilidad del terreno. Además, se presentan máximos puntuales debido a averías en la industria minera o mínimos debido a roturas o saturación del colector (*Figura 2.3*).



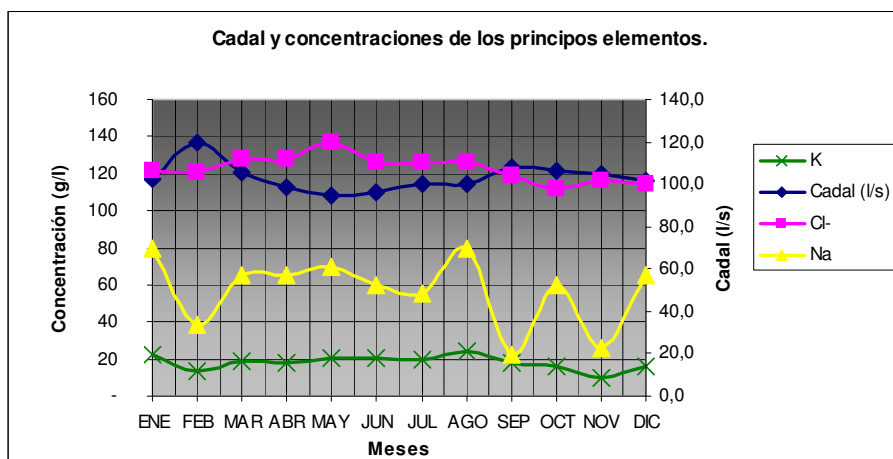


Figura 2.3. Evolución mensual de las concentraciones de los principales elementos del colector. [AGBAR, 2005]

Se nota en la Figura 2.4 que las impurezas mayoritarias a través el colector durante el año son el magnesio, el calcio y los sulfatos. Son los elementos que se eliminan ya en el sistema de depuración de SOLVAY Martorell con un proceso de electrólisis de mercurio.

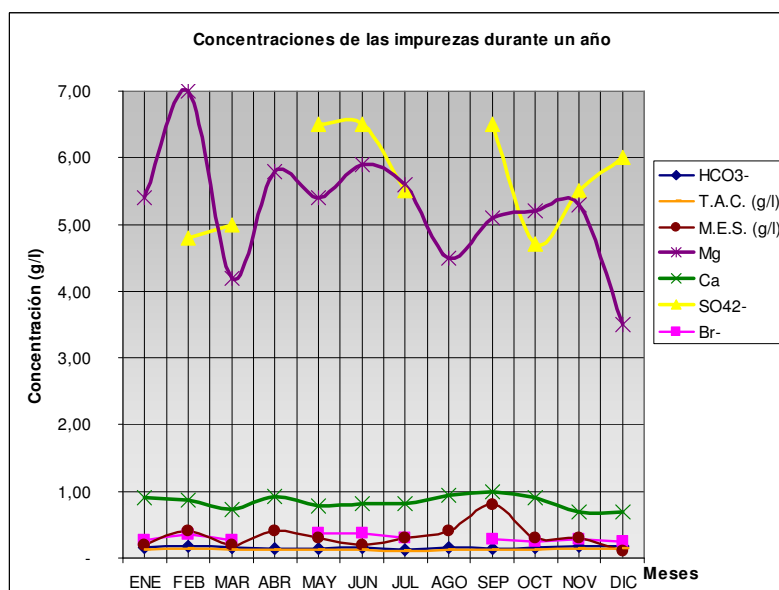


Figura 2.4. Evolución mensual de las concentraciones de las impurezas del colector. [AGBAR, 2005]



3. OBJETIVOS EN CALIDAD DE TRATAMIENTO

3.1. Introducción

En junio de 1999 se suscribió el compromiso voluntario del sector cloro-álcali europeo por Euro Cloro, dentro lo cual figura el punto: “Terminar de operar la tecnología de mercurio antes el año 2020 realizando la reconversión progresivamente y de forma natural.” [García, 2002] (Véase Anexo F)

El 25 de enero 2006, el Ministerio de Medio Ambiente y Comunidades Autónomas como Cataluña han sellado un acuerdo voluntario con la industria del cloro-álcali para la reducción de las emisiones de mercurio. Este nuevo acuerdo, que supone un claro avance respecto al de 1999, establece condiciones para que en el año 2011 todas las plantas presenten un plan de reconversión a tecnología de membrana, o bien comuniquen su decisión de abandonar la actividad. [MMA, 2006]

Eso se aplicará en Martorell que funciona hoy con celdas de mercurio. Y nuestra investigación la ayudará a avanzar en este sentido.

El proceso de producción de cloro y sosa por membrana es muy sensible a elementos que puedan colmatar la membrana o perjudicarla. Necesita límites de metales más rigurosos. A continuación tomamos en consideración las especificaciones en la *Tabla 3.1* siguiente que corresponden a la mayoría de los fabricantes de membranas. (Véase Anexo C)



| General Table | | | | | |
|----------------------|------|-------------|------------------------------|---------------|--|
| Impurities | Unit | Upper Limit | Condition | Influence | Remarks |
| Ca + Mg | ppb | 20 | | Ca: CE, Mg: V | |
| Sr | ppm | 0.04 | (SiO ₂ =10ppm) | CE | Sr and SiO ₂ seem to be co-precipitated within the membrane. (synergistic effect) 0.04 ppm in Sr content in purified brine is easily kept under normal operation of Chelating Resin Tower. If SiO ₂ content is kept less than 1 ppm, then Sr is allowable up to 0.1 ppm. |
| SiO ₂ | ppm | 10 | | CE | |
| Ba | ppm | 0.5 0.05 | (Iodine=0.2) (Iodine=0.5) | CE, (V) | Ba and Iodine seem to be co-precipitated within the membrane. (synergetic effect) When SO ₄ content is kept 6 g/l, Ba content should be 0.05ppm or less. |
| Iodine | ppm | 0.5 0.2 | (Ba=0.05) (Ba=0.5) | CE | Iodine originates from underground salt and water. If solar salt and ordinary surface water are used, Iodine content should be 0.1 ppm or less. |
| Fe | ppm | 1 | | V | |
| Ni | ppm | 0.01 | | V | |
| Heavy Metals | ppm | 0.1 | | | |
| Al | ppm | 0.1 | | CE, (V) | |
| SO ₄ | g/l | 6 | | CE | We are evaluating to raise the upper limit to 8 g/l. |
| ClO ₃ | g/l | 20 | | CE | |

| Additional Table for Plants to be operated with care | | | | | |
|---|------|-------------|-----------|-----------|---|
| Impurities | Unit | Upper Limit | Condition | Influence | Remarks |
| Mn | ppm | 0.1 | | | The limit is 0.05 ppm in some plants due to caustic user needs. |
| Cr | ppm | 1 | | | Mainly due to caustic user needs |
| Cu | ppm | 0.01 | | | Mainly due to caustic user needs |
| Hg | ppm | 10 | | | Mainly due to caustic user needs and risk of cathode damage |
| F | ppm | 0.5 | | | |
| SS | ppm | 1 | | | Suspended Solid |
| TOC | ppm | 1 | | | Total Organic Carbon |

CE: Current Efficiency should decrease

V: Cell voltage should increase

Tabla 3.1. Ejemplo de especificaciones de salmuera por el proceso de producción por membrana con una densidad de corriente de 4 kA/m². [IPPC, 2001c]

Así, la salmuera deberá ser tratada para eliminar los componentes que puedan dañar las membranas según sus especificaciones. Se debe tener en cuenta que las salmueras sufren un proceso de concentración para optimizar el proceso electrolítico, y que esta operación puede comportar el incremento de sustancias que dañen la membrana.

El cambio de proceso de producción de cloro no implica sustituir el ciclo de depuración actual de la producción con mercurio, sino añadir una etapa de purificación secundaria más específica. Después de una presentación detallada de la fase de depuración del proceso actual de Martorell, detallamos los tratamientos de la segunda purificación que se hacen actualmente con resinas de intercambio iónico. Terminamos por la esquematización de los sistemas de purificación de residuos salinos procedente de una desaladora y de la industria minera.



3.2. Proceso actual de depuración en Martorell

Trataremos únicamente los procesos de depuración de salmuera que entran a las células electrolíticas y no tratamos los procesos de depuración de aguas residuales y barros procedentes de dicha depuración.

Actualmente en Martorell hay un sistema de tratamiento de salmuera primario que resulta suficiente para la electrólisis de mercurio. Su proceso de depuración está presentado de forma general en el siguiente diagrama (*Figura 3.1*) y se detalla a continuación.

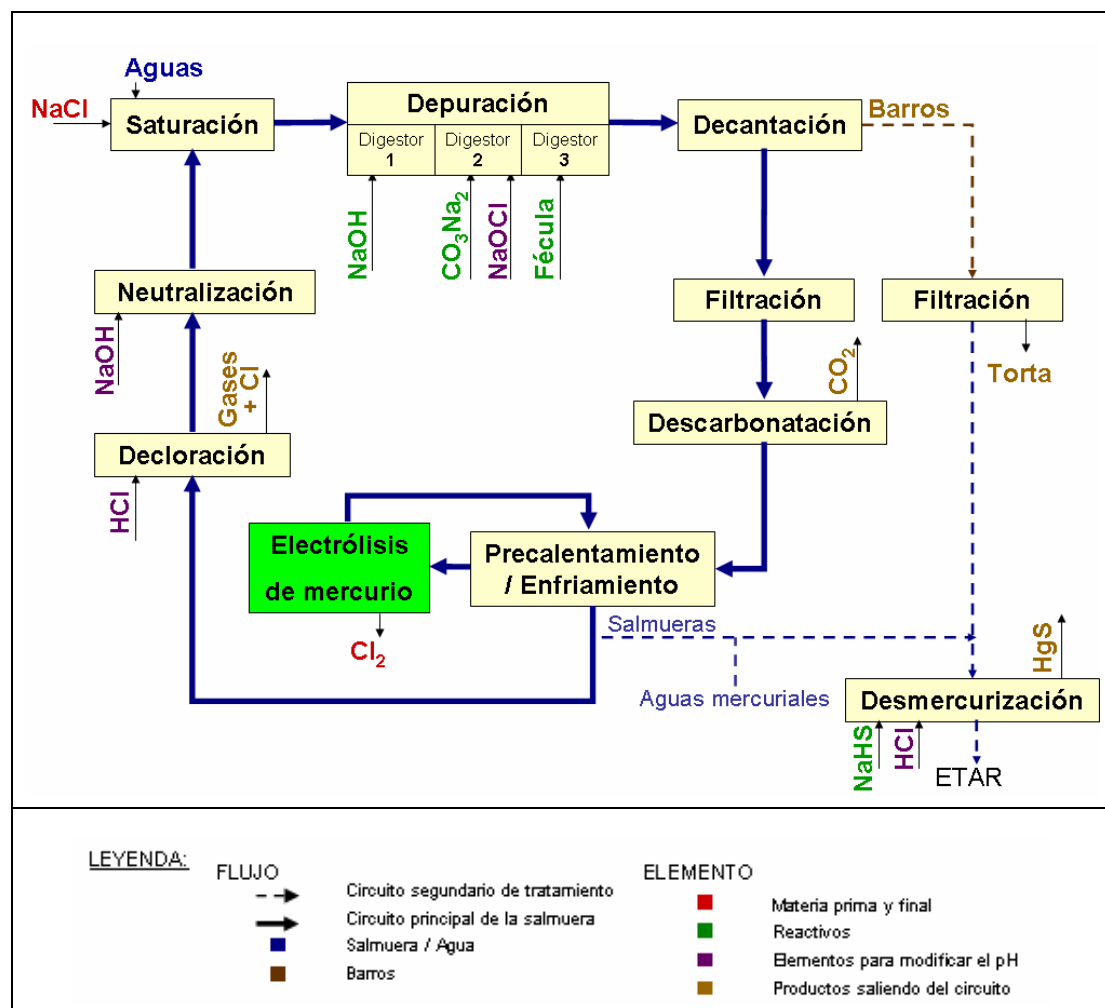


Figura 3.1. Diagrama del proceso de fabricación del cloro desde el punto de vista de la depuración. [SOLVAYMARTORELL, 2005]



Las sustancias nocivas y los límites de SOLVAY para la electrólisis en celdas de mercurio son:

- Calcio (Ca) < 10 mg / kg
- Magnesio (Mg) < 1 mg / kg
- Sulfatos (SO_4^{2-}) < 10 g / kg

Estas se depositan sobre el ánodo, en el curso de la electrólisis disminuyendo la eficacia de la corriente y provocando problemas de seguridad en las celdas electrolíticas por formación de H_2 . Explicamos aquí el sistema de funcionamiento de la depuración en la fábrica para reducirlas hasta los valores límites.

Al inicio, SOLVAY Martorell recibe mediante vagones, 40 toneladas de sal diariamente de las minas de Súrria. Para producir una tonelada de cloro, se necesita dos toneladas de NaCl.

En una primera etapa, la sal entra en un saturador para concentrarse hasta 25% en peso (250 g/kg) Después se procede a una depuración de la salmuera.

TRATAMIENTOS EN LOS DIGESTORES (Figura 3.2):

En un primer digestor, el aporte de NaOH tiene como finalidad la eliminación del magnesio que porta la salmuera en forma de cloruros.

En el segundo digestor recibimos la salmuera procedente del primero, y adicionamos carbonato sódico (CO_3Na_2) e hipoclorito. El hipoclorito sódico (NaOCl) permite sólo mantener una concentración mínima de Cl_2 activo a fin de tener el mercurio en forma soluble. El carbonato cálcico (CO_3Ca) obtenido en esta reacción química no es soluble en este medio, precipita.

Posteriormente se realiza la floculación que es un proceso químico mediante el cual, con la adición de sustancias denominadas floculantes (fécula de patata), se aglutina las sustancias coloidales presentes en el agua, facilitando de esta forma su decantación



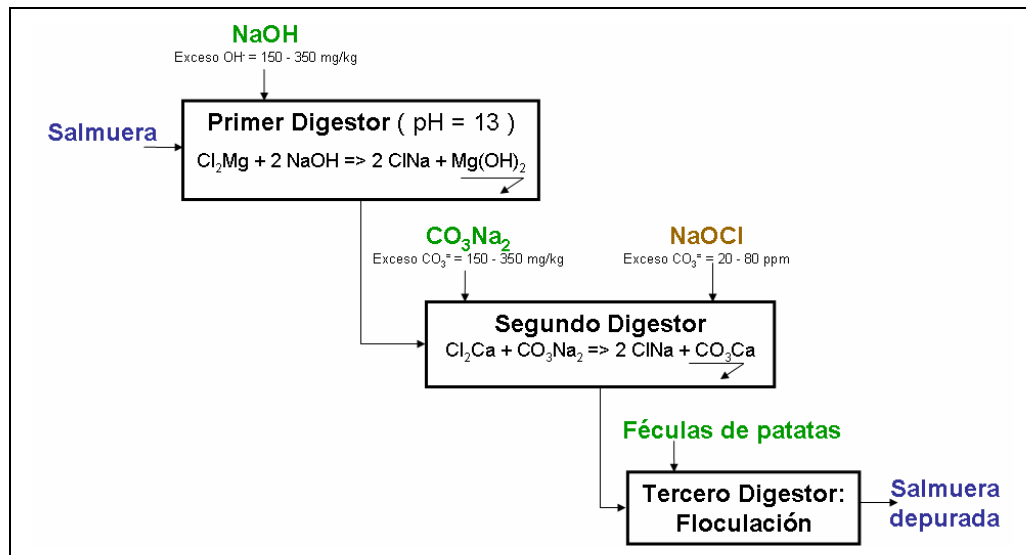


Figura 3.2. Diagrama del proceso de tratamiento del Calcio y Magnesio de SOLVAY Martorell [SOLVAYMARTORELL, 2005]

DECANTACIÓN:

La salmuera depurada llega por un canal de alimentación a un recipiente alimentador situado en la parte superior y central del sistema de decantación. La suspensión precipita directamente en el recipiente de decantación, formando un lodo que se descarga por el fondo gracias a rastrillos (Figura 3.3). El fluido claro fluye hacia los bordes del depósito y es descargado por rebose sobre el borde periférico (Figura 3.4). Además conserva una concentración de cloro activo entre 5 y 30 mg_{Cl₂}/kg



Figura 3.3. Decantador vacío con rastrillos. [Grupotar, 2004]



Figura 3.4. Borde periférico de un decantador en Martorell con depósito de sal.



La decantación permite separar los barros de las aguas limpias. El primero se va al filtro prensa y las aguas a los filtros de arena.

FILTRACIÓN:

La **filtración de las aguas decantadas** se emplea para eliminar los sólidos de pequeño diámetro en suspensión y, por regla general, es una operación complementaria a la floculación y a la sedimentación. Los materiales que más se emplean como medio filtrante son la arena y la antracita. Como tipos de filtros, utilizamos los filtros de gravedad que constituyen el tipo más antiguo y sencillo. Están constituidos por grandes recipientes cerrados (*Figura 3.5*) conteniendo en su interior una serie de capas de arena y grava de distinta granulometría.

El buen funcionamiento del filtro se puede comprobar con las medidas de la turbidez o de la diferencia de presión entre la entrada y la salida del filtro.



Figura 3.5. Los filtros de gravedad en SOLVAY Martorell



ACIDIFICACIÓN Y DESCARBONATACIÓN : (Figura 3.6)

La salmuera alcalina proveniente de los filtros, es acidificada a pH 3 por inyección de ácido clorhídrico (HCl) y que produce la decarbonatación.

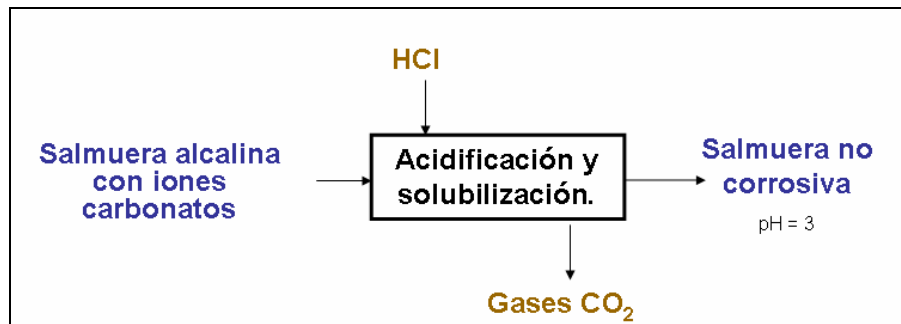


Figura 3.6. Diagrama del proceso de decarbonatación en SOLVAY Martorell [SOLVAYMARTORELL, 2005].

ACONDICIONAMIENTO DE LA TEMPERATURA (Figura 3.8):

Se aprovecha la temperatura de la salmuera que sale de las celdas para calentar la salmuera proveniente de filtro camino de las celdas, gracias a dos intercambiadores.



Figura 3.7. Diagrama del proceso de intercambio de calor entre las salmueras entrando y saliendo de la celda, en SOLVAY Martorell [SOLVAYMARTORELL, 2005].



3.3. Intercambio iónico

Recordamos que el uso de membrana para la electrólisis cloro-álcali exige una salmuera de alta pureza. La presencia de impureza como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , SiO_2 , SO_4^{2-} , y I^- pueden reducir el tiempo de vida de la membrana o causar desperfectos en los electrodos. Eso acarrea un consumo de energía y un coste de sustitución de la membrana más altos. Los contaminantes llegan con la sal, el agua o la salmuera de dilución y productos químicos usados en el proceso.

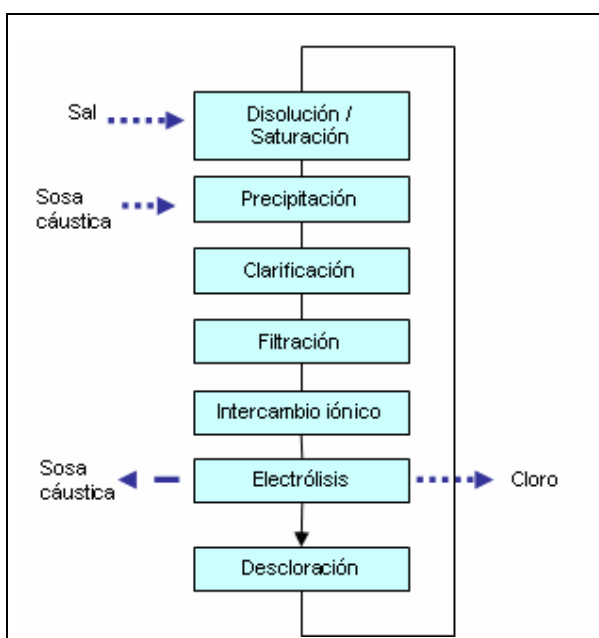


Figura 3.8. Circuito típico de la salmuera de la industria cloro-álcali con membrana.

Las resinas de intercambio iónico son un sistema efectivo para separar iones del agua. En la industria del cloro se utilizan habitualmente como complemento para la eliminación de la dureza de las salmueras en el proceso con celdas de membranas.

En el contexto de purificación, intercambio de ión es un proceso rápido y reversible en el cual los iones presentes en el agua son reemplazados por iones que provienen de la resina de intercambio de iones. Los iones del agua son captados por la resina que debe ser regenerada periódicamente para restaurarla a su forma iónica original.

Hay dos categorías de resinas: las resinas del tipo gel y de macroporos o de tipo de unión cruzada suelta. Sus estructuras básicas son prácticamente la misma: la estructura de macromolécula es obtenida en ambos casos por copolimerización. La diferencia entre ellas se basa en sus porosidades. Las resinas tipo gel tienen una porosidad natural mientras que las resinas tipo macroporos tienen una porosidad artificial adicional obtenida por la adición de sustancias adecuadas.



Igualmente, las resinas se clasifican según el tipo de iones intercambiados. Las resinas de intercambio de cationes emiten en general, iones Hidrógeno (H^+) que intercambian por cationes impuros presentes en el agua. La resina de intercambio de aniones sustituirá iones de hidroxilo (OH^-) u otros iones de carga negativa a cambio de aniones que están presentes en el agua.

Tipo de resinas de intercambio iónico según el grupo funcional: [Avilla, 2000], [Grágeda, 2006a]

| | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> Resinas catiónicas de ácido fuerte: | <p>Grupo funcional: ácido sulfónico ($-SO_3H$)</p> <p>Es la destinada a aplicaciones de ablandado de agua y como primera columna de desionización en los desmineralizadores o para lechos mixtos.</p> <p>Necesitan una gran cantidad de regenerante, normalmente ácido clorhídrico (HCl).</p> |
| <ul style="list-style-type: none"> Resinas catiónicas de ácido débil: | <p>Grupo funcional: ácido carboxílico ($-COOH$)</p> <p>Se trata de una resina muy eficiente, requiere menos ácido para su regeneración, aunque trabajan a flujos menores que las de ácido fuerte. Es habitual regenerarlas con el ácido de desecho procedente de las de ácido fuerte.</p> |
| <ul style="list-style-type: none"> Resinas aniónicas de base fuerte: | <p>Grupo funcional: una sal de amonio cuaternario, R_4N^+.</p> <p>Es la destinada a aplicaciones de ablandado de agua y como segunda columna de desionización en los desmineralizadores o para lechos mixtos.</p> <p>Necesitan una gran cantidad de regenerante, normalmente sosa (hidróxido sódico – NaOH).</p> |
| <ul style="list-style-type: none"> Resinas aniónicas de base débil: | <p>Grupos funcionales: amina primaria, $-NH_2$, secundaria, $-NHR$, y terciaria, $-NR_2$</p> <p>Se trata de una resina muy eficiente, requiere menos sosa para su regeneración.</p> |
| <ul style="list-style-type: none"> Resinas quelatantes: | <p>Grupo funcional: ácido iminodiacético ($-CH_2N(CH_2COOH)_2$), ácido aminofosfónico ($-CH_2NHCH_2CH_2PO_3H$)</p> <p>Sus ventajas: selectividad de metales de transición y carácter de ácido débil del grupo funcional para facilitar la regeneración de la resina con un ácido mineral.</p> |



En la *Figura 3.9* se muestran tres tipos de resina.

Se puede observar como en la resina de lecho mixto existen diferentes colores. Las resinas aniónica y catiónica son de color uniforme.

El tamaño real de las esferas es superior a 0.2 mm para que no puedan pasar a través de los filtros posteriores.

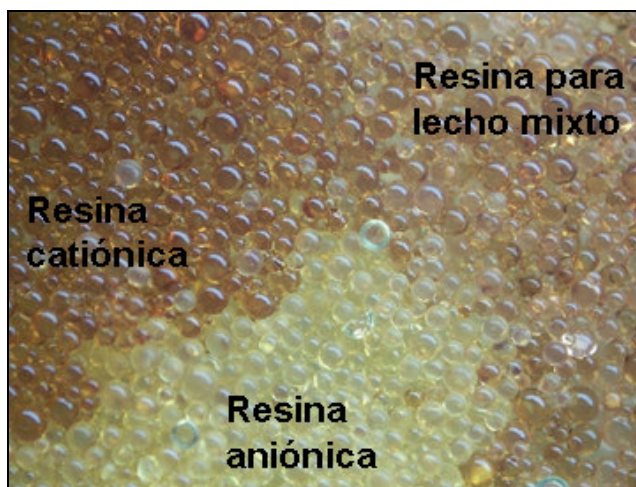
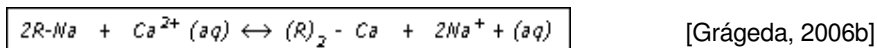


Figura 3.9. Tres tipos de resina de intercambio iónico. [ONO, 2006]

La reacción de intercambio iónico se puede ilustrar con la siguiente ecuación tomando como ejemplo el intercambio entre el ión sodio, Na^+ , que se encuentra en los sitios activos de la matriz R, y el ión calcio, Ca^{2+} , presente en la disolución que contacta dicha matriz.



Una representación simplificada de lo que está sucediendo en los sitios activos de la resina se puede ver en esta *Figura 3.10*.

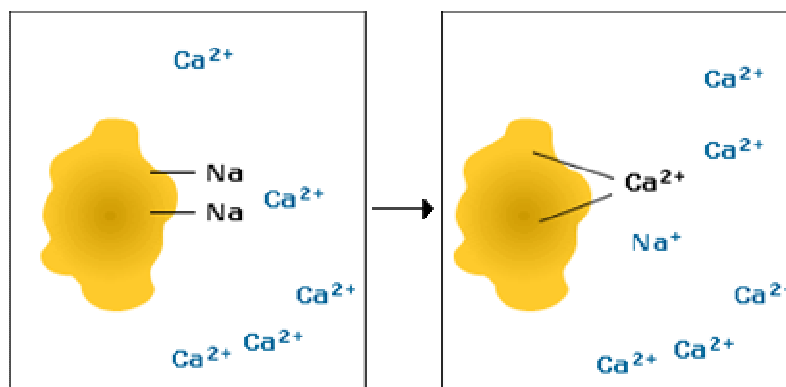


Figura 3.10. Esquema del principio de intercambio iónico. [Grágeda, 2006b]



A medida que la disolución pasa a través de la resina, los iones presentes en dicha disolución desplazan a los que estaban originariamente en los sitios activos. La eficiencia de este proceso depende de factores como la afinidad de la resina por un ión en particular, el pH de la disolución, si el grupo activo tiene carácter ácido y básico, la concentración de iones o la temperatura.

El tratamiento de una disolución con un intercambiador iónico se puede llevar a cabo mediante dos configuraciones distintas, en discontinuo o en columna. Esta última configuración es la que se emplea más a menudo en los procesos de intercambio iónico ya que el proceso de regeneración en discontinuo no es químicamente eficiente.

En el proceso continuo, el intercambiador se coloca en el interior de una columna vertical, a través de la cual fluye la disolución a tratar. El proceso global consta de varias etapas que describimos brevemente. [Tecnociencia, 2001]

a) Empaquetamiento de la columna: Consiste en introducir el intercambiador en el interior de la columna evitando la formación de bolsas de aire entre sus partículas para así obtener un lecho uniforme. Esta operación se realiza habitualmente lavando el intercambiador con agua destilada, que además resulta útil para eliminar posibles impurezas y para provocar el fenómeno de swelling. El swelling puede causar graves problemas de contrapresión o de eficacia si tiene lugar una vez el intercambiador se encuentra confinado en la columna y no se ha dejado espacio suficiente para alojarlo una vez ha incrementado su volumen.

Swelling: Proceso en el cual las resinas y los geles aumentan su volumen a causa de su entorno solvente. El disolvente entra en resina de intercambio de ión para diluirse iones: en gel, el disolvente penetra en poros.

b) Acondicionamiento del intercambiador: Muchas resinas comerciales se venden en una forma iónica que puede no ser la adecuada para el tratamiento que se desea realizar. Por ejemplo, una resina básica fuerte que tenga como contraión un grupo OH⁻ y que, por necesidades del proceso, sea deseable tener un ión Cl⁻.

En la etapa de acondicionamiento se procede a cambiar el contraión de la resina poniéndola en contacto con una disolución concentrada del ión que se desea tener. Una vez se ha conseguido este objetivo y la resina está en la forma iónica deseada, debe eliminarse el exceso de esta disolución lavando la resina con agua destilada.

c) Etapa de carga: En esta etapa tiene lugar el intercambio de iones entre la disolución a tratar y el intercambiador. La disolución a tratar se introduce en la columna y fluye gradualmente a través del intercambiador. Las condiciones de operación (velocidad



de flujo, pH de la disolución etc) dependerán del tipo de intercambiador utilizado, y es importante optimizarlas para obtener un buen rendimiento en cuanto a capacidad y selectividad.

Cuando el intercambiador comienza a estar saturado con los iones de la disolución que entra, se observa un aumento de la concentración de dichos iones en la disolución que sale de la columna. Este aumento se conoce como “breakthrough”, e indica que el tratamiento de la disolución por el intercambiador ya no está siendo efectivo. Una vez la concentración de estos iones en la disolución de salida iguala a la de la concentración de entrada, el intercambiador ha agotado toda su capacidad de intercambio en las condiciones de operación.

d) Etapa de regeneración: La etapa de regeneración consiste en devolver el intercambiador saturado a su forma iónica inicial, empleando una disolución concentrada en el ión originariamente asociado al intercambiador (por ejemplo, un ácido mineral para una resina ácida fuerte). Esta etapa es importante en el proceso de intercambio iónico ya que el buen funcionamiento del intercambiador en sucesivos procesos de carga depende de una regeneración eficiente.

Para obtener el máximo rendimiento de esta etapa es importante optimizar parámetros como la concentración y volumen de disolución regenerante así como la velocidad de flujo.

La regeneración tiene dos inconvenientes importantes:

- El gasto económico en regenerante. Puede reducirse reutilizándolo hasta que pierda su eficiencia.
- La generación de residuos, ya que después de regenerar el intercambiador se obtienen disoluciones altamente ácidas o básicas generalmente muy concentradas en metales que deben ser tratadas o eliminadas.

3.4. Nueva tecnología: Nanofiltración

La nanofiltración (NF) es un sistema de membrana muy utilizado para el tratamiento de aguas potables o residuales. Es un proceso de separación con el que se consigue separar pequeñas moléculas neutras y moléculas cargadas de una disolución acuosa gracias al paso forzado por presión a través una membrana con poros de 0,5 - 2 nm de diámetro.

La eliminación de compuestos cargados por nanofiltración es un sistema complejo y el mecanismo no está del todo estudiado. Se considera que la interacción electrostática entre la membrana y las especies cargadas, así como el efecto del tamaño del ión y del poro de



la membrana, la difusión, la solubilidad y la repulsión dieléctrica intervienen en el proceso de eliminación. Existen varios modelos que describen la eficacia de eliminación de ciertos componentes conocidos mediante nanofiltración [Bowen, 2002], aunque la experiencia demuestra que ninguno de ellos se ajusta adecuadamente a la realidad.

Hemos visto que la eliminación de sulfato, calcio y magnesio como iones principales de la salmuera es esencial para el óptimo funcionamiento de una celda de electrolisis de membranas. La nanofiltración puede utilizarse con este objetivo, ya que es altamente eficaz para iones polivalentes y además presenta mejoras ambientales y económicas respecto a los sistemas actuales de precipitación. Para conseguir un óptimo de eliminación, se deben probar diferentes membranas para encontrar la que presente mejores resultados con la salmuera utilizada; en general las membranas deben tener resistencia mecánica para soportar las presiones y estabilidad química en la solución a tratar.

Con este método, se evita la formación de fangos de precipitados y se consigue un ahorro económico al no necesitar reactivos y al disminuir los tratamientos necesarios para el acondicionamiento de la salmuera. Pero a día de hoy no se utiliza todavía en la industria cloro-álcali.

3.5. Experiencia a partir del agua de mar

La concentración de cloruro de sodio en el agua de mar no es elevada, por lo que su uso industrial estará estrechamente ligado al aumento de su concentración.

El objetivo de la experiencia es el de estudiar las posibilidades de alimentar por fuentes marinas de sal, como salmueras procedentes de una desalación, a una fábrica de la industria del cloro-sosa con celdas de membranas. Además el agua de mar contiene la mayoría de los elementos nocivos, en concentraciones distintas, que podemos encontrar en los residuos salinos de la industria minera. Eso se refiere a la segunda fuente que nos interesa aquí, la del colector de Llobregat. Por lo tanto, tenemos que concentrar en NaCl el agua de mar para encontrarse en las mismas proporciones.

Por eso, existen diversos métodos, sin embargo, los más utilizados son la evaporación solar, la electrodialisis y la ósmosis inversa.

La evaporación solar es un método sencillo ya que sólo requiere la energía térmica procedente del sol para evaporar parte del agua concentrando las sales. Es un proceso lento, aunque no es costoso, y depende mucho de las condiciones climáticas de cada zona.



La ósmosis inversa es un método utilizado en desaladoras para potabilizar el agua y se basa en la concentración de sales a través del paso por unas membranas con una presión superior a la osmótica. Es un método rápido, pero costoso.

Desde el año 1960, la Corporación Asahi Glass Co (AGC) y Astom explotan industrialmente la tecnología de producción de sal a través de la concentración del agua de mar mediante electrodiálisis. Este proceso de concentración puede ser utilizado para su uso en plantas de producción de cloro-sosa a partir de agua de mar debido a su rapidez y a su coste moderado. Además, se basa en el uso de corriente eléctrica, lo mismo que el proceso de producción de cloro-sosa y por lo que no se requieren nuevas materias primas o instalaciones. Sin embargo, antes de la celda de electrodiálisis, el agua debe de ser filtrada para eliminar impurezas como el plancton o los microorganismos que puedan dañar las membranas y reducir la eficacia del proceso.

3.5.1. Concentración del agua de mar mediante electrodiálisis

La electrodiálisis es una tecnología de electromembrana que permite, bajo la influencia de un campo eléctrico continuo, extraer sustancias orgánicas e inorgánicas ionizadas disueltas en una disolución acuosa, a través de membranas selectivas de intercambio iónico.

La posibilidad de concentrar el agua de mar con una celda de electrodiálisis para su uso en una planta de producción de cloro-sosa mediante electrólisis con membrana ha sido estudiada por W. Blancke (2006, 2007) de la unidad de investigación en electrólisis de SOLVAY Química Italia. Para ello se construyó primero una planta piloto de electrodiálisis del agua con una membrana Asahi Glass cuyas características como el principio de la electrodiálisis se detallan en el Anexo G.

a) Descripción el sistema de concentración por electrodiálisis

Pretratamiento: ultrafiltración.

Antes de la alimentación a la celda de electrodiálisis, el agua de mar se debe pretratar en una unidad de ultrafiltración para eliminar microorganismos y sólidos que puedan bloquear la membrana.

Se utiliza un eyector para alimentar el agua a 1 - 1,5 bar en un ciclón que elimina posibles restos de arena. Posteriormente se pasa el agua a través de un filtro de 100 μm . La ultrafiltración consiste en un sistema de módulos con membranas capilares; el flujo de entrada estudiado es de 12 m^3/h , mientras que el de salida es de 5 m^3/h .



Electrodiálisis (Véase el diagrama de flujo correspondiente en la *Figura 3.11*)

El compartimiento anódico se alimenta con el agua de mar filtrada. Gran parte del agua utilizada se vierte como rechazo (circuito azul anódico), mientras que otra parte se reutiliza en el circuito anódico (circuito negro anódico). El compartimiento catódico se alimenta con una disolución reciclada de HCl (55 g/Kg) para su acidificación (circuito azul catódico). El diluido se vierte y el flujo concentrado se conduce a un tanque para la producción de clorosa (circuito rojo catódico). La producción de la electrodiálisis con las especificaciones descritas anteriormente es de aproximadamente 0,6 l/h [Blancke, 2006].

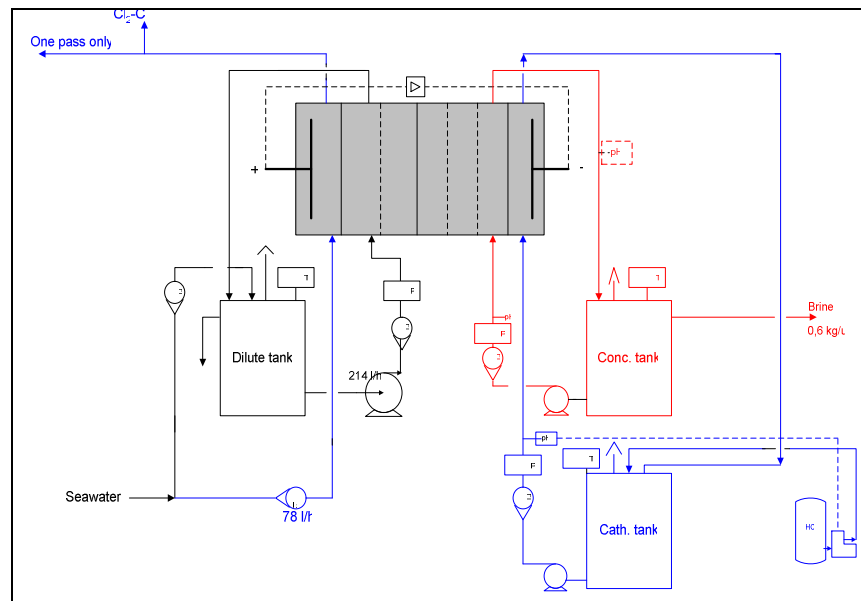


Figura 3.11. Diagrama de flujo de la celda de electrodiálisis AGC para concentración de agua de mar. [Blancke, 2006]

La densidad de corriente se tiene que limitar para evitar la electrólisis del agua y el transporte del ión (OH^-) resultante a través de la membrana que es el origen de la formación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que precipitan en las membranas, decreciendo la eficacia del proceso.

La densidad de corriente para el sistema con agua de mar a 20°C a una velocidad lineal de paso del flujo de entrada de 6 cm/s fue recomendado a aproximadamente 3 A/dm^2 por el fabricante. Un cambio en los parámetros de operación resultará en un cambio en la densidad de corriente límite.



b) Resultados

Durante el periodo de experimentación, las condiciones de operación de la celda de electrodiálisis dadas por AGC fueron:

- Densidad de corriente: $I_d = 3 \text{ A/dm}^2$
- Flujos de concentrado y diluido con velocidad 6 cm/s
- Agua del mar a temperatura ambiente

Con diferentes parámetros de operación (concentración y temperatura del agua de mar) se apunta un óptimo según la concentración de la salmuera y el consumo de energía.

Los resultados obtenidos de la electrólisis realizada en agua del mar Mediterráneo por la unidad de investigación de SOLVAY Italia después de una ultrafiltración (UF) se detallan a continuación (*Tabla 3.2*).

| º | Unidad | Agua de mar después UF | Salmuera después de la electrodiálisis | Especificación UE-M |
|-------------------------------|--------|------------------------|--|---------------------|
| Componentes deseados | | | | |
| Cl ⁻ | g/kg | [11-13,3] | [108-124] | 151,7 |
| Na ⁺ | g/kg | [5,7-8] | [68-70] | 98,3 |
| NaCl | g/kg | [16,7-21,3] | [176-194] | 250 |
| Impurezas | | | | |
| Al | Mg/kg | < 0,1 | < 0,1 | 0,1 |
| Fe | Mg/kg | < 0,1 | < 0,1 | 0,1 |
| I | Mg/kg | < 0,1 | < 0,1 | 0,2 |
| F | mg/kg | < 5 | < 5 | 1 |
| Ba | mg/kg | < 0,1 | < 0,1 | 1 |
| Br _{tot} | mg/kg | [29,1-31,3] | [50,0-52,0] | - |
| Ca ²⁺ | g/kg | [0- 0,80] | [0,55-2,50] | Σ < 20 ppb |
| Mg ²⁺ | g/kg | [0-1,87] | [1,10-3] | |
| K ⁺ | g/kg | [0-1,4] | [2,9-4,8] | - |
| SiO ₂ | mg/kg | [0-1,5] | [0-1,4] | 15 |
| SO ₄ ²⁻ | g/kg | [0,2-2,5] | [0-1,3] | 7 g/l |
| B | mg/kg | [1-3,7] | [1-1,2] | - |
| Sr | mg/kg | [2,2 -4,8] | [18,5-20,2] | 1 |
| TOC | mg/kg | 16 | < 1 | 20 |

Tabla 3.2. Resultados de la concentración de agua de mar. [Blancke, 2006]



De los resultados, se puede observar que Al, Fe, I, Ba, SiO₂, SO₄²⁻ están por debajo del límite de las especificaciones de la salmuera de alimentación, sin embargo no se observa reducción de concentración del flúor. La presencia de potasio conllevará que se forme hidróxido potásico en la electrólisis de la salmuera. La alta concentración de TOC en la ultrafiltración es debida a una contaminación del filtro con materia orgánica. No deberíamos nunca tener una proporción más alta que 1 mg/kg de TOC para conservar la membrana.

La concentración de Ca y Mg deberá ser reducida antes del proceso de electrólisis para evitar la precipitación en la membrana; para ello se utilizará la tecnología conocida de precipitación. La concentración de Sr también necesita ser reducida mediante tratamiento con resinas. El Br no producirá ningún problema en el proceso ya que no se establece ningún límite para el buen funcionamiento de la membrana.

c) Consumo de energía

El consumo de energía en la electrodialisis procede básicamente de la suma de potenciales en las membranas, la pérdida por resistencia en el agua y en los compartimentos de salmuera, y los potenciales de generación de hidrógeno y cloro en los electrodos.

El consumo de energía en las celdas de electrólisis puede calcularse a través de la ecuación:

$$\text{Consumo Energía (kWh/kg NaCl)} = \frac{\text{Potencial Membrana} \cdot (V) \cdot I_d \cdot \left(\frac{A}{m^2}\right) \cdot \text{Superficie (m}^2\text{)}}{\text{Producción} \left(\frac{\text{g NaCl}}{h}\right)} \quad [\text{Blancke, 2006}] \quad (3.1)$$

El "Potencial Membrana" se calcula gracias a medida de los potenciales de cada parte de la celda (véase Anexo G)

- *Influencia de la concentración en el consumo de energía*

La reducción de concentración del agua de mar incrementa el consumo de energía ya que incrementa el voltaje necesario en la celda para movilizar los iones. Así, cuando la concentración del flujo diluido disminuye por debajo de los 9 g_{Cl}⁻/kg, el consumo de energía crece rápidamente (Figura 3.12).



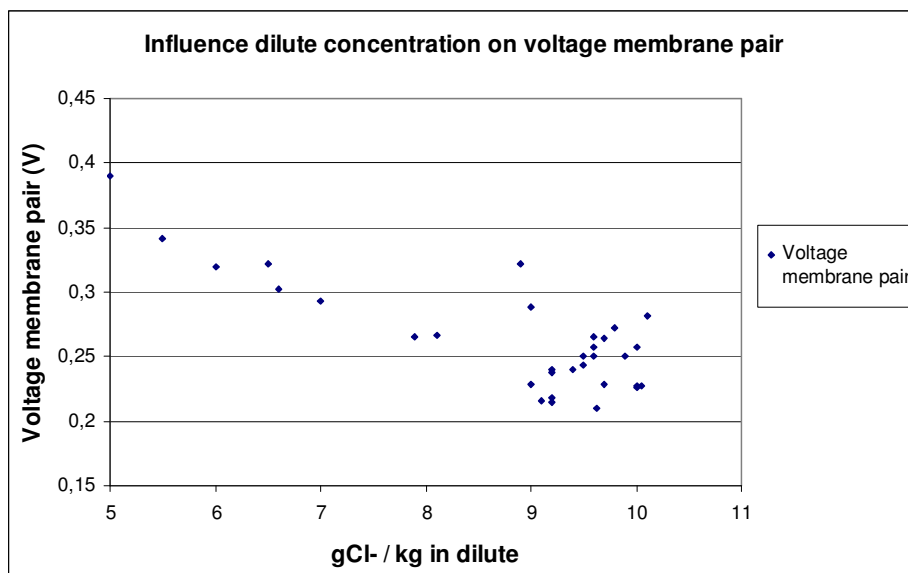


Figura 3.12. Influencia de la concentración en el voltaje de la membrana en condiciones estándar (20°C). [Blancke, 2006]

Para mantener la concentración del flujo diluido por encima de los 10 gCl-/kg, hay que añadir más agua de mar ultrafiltrada (de 13 gCl-/kg ver la composición del agua de mar ultrafiltrada *Tabla 2.1*) al flujo diluido y así se consigue una reducción del consumo de energía.

- *Influencia de la temperatura*

Debido a la variación de temperatura que experimenta el mar por el efecto día / noche, han verificado la influencia de la temperatura en el consumo de energía. Se observa que los voltajes cambian aproximadamente de -0,08 V por grado Celsius (*Figura 3.13*).



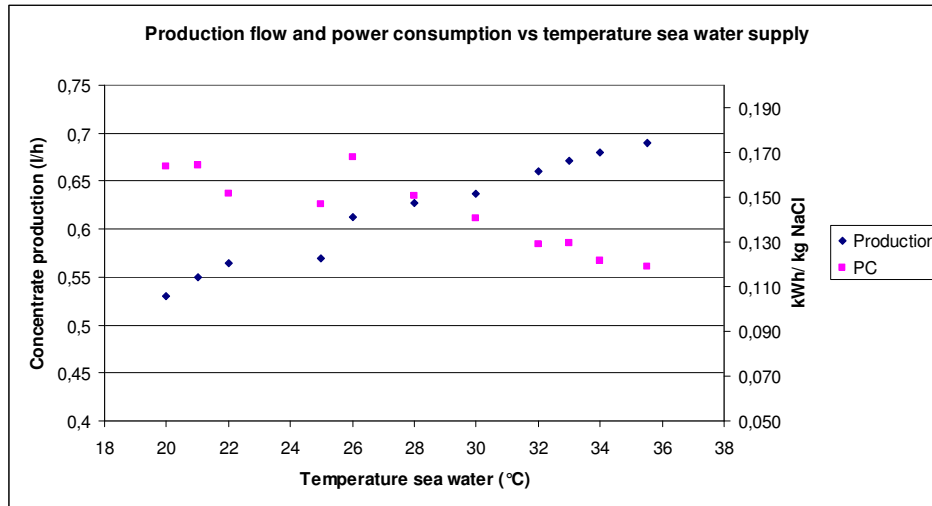


Figura 3.13. Influencia de la temperatura del agua de mar en el flujo producido y el consumo de energía. [Blancke, 2006]

Del gráfico anterior (Figura 3.13), se observa que el rendimiento del sistema depende notablemente de la temperatura del flujo de entrada del agua. Si no existe una regulación de la temperatura de entrada, las características de la salmuera y la eficacia de la electrodiálisis variarían según los cambios de temperatura estacionales.

Aunque es recomendable trabajar a temperaturas altas, esto requiere la presencia de una fuente de calor importante. Se estima [Blancke, 2006] que el consumo de energía es de aproximadamente 120 - 170 kWh / t_{NaCl} para las condiciones determinadas en el experimento; a demás se debe añadir unos 18 kWh / t_{NaCl} para bombear los flujos y unos 8 kWh / t_{NaCl} para el pretratamiento.

3.5.2. Electrólisis del agua de mar concentrada

Para evaluar el comportamiento del agua de mar concentrada mediante electrodiálisis en una celda de electrólisis de membrana, la unidad de investigación de SOLVAY Italia montó una planta piloto cuyas características se detallan en el Anexo G:

Nos interesamos aquí al proceso de tratamiento de la salmuera mediante un sistema de saturación y purificación para eliminar los componentes que podían dañar la membrana de electrólisis.



a) *Descripción del sistema de saturación y purificación*

Saturación con sal

El agua de mar concentrada se satura con sal cristalizada para obtener un mayor rendimiento en el proceso de electrólisis. Se debe tener en cuenta que si esta salmuera se almacena en tanques para su posterior uso, debe dosificarse algún aditivo (hiposulfito sódico por ejemplo) para evitar el crecimiento de bacterias. W. Blancke (2007) satura el agua de mar con sal recristalizada de la mina de Volterra. Las características de esta sal se detallan en la *Tabla 3.3*.

| | Unidad | Sal Volterra |
|-------------------------------|--------|--------------|
| NaCl | g/kg | 998 |
| | | |
| Impurezas | | |
| Al | mg/kg | < 2 |
| Fe | mg/kg | 1,4 |
| I | mg/kg | < 0,1 |
| | | |
| Br _{tot} | mg/kg | 15 |
| Ca ²⁺ | mg/kg | 10,9 |
| Mg ²⁺ | mg/kg | 33,6 |
| K ⁺ | mg/kg | 840 |
| SiO ₂ | mg/kg | 8,5 |
| SO ₄ ²⁻ | g/kg | 0,91 |
| B | mg/kg | 2,7 |
| Sr | mg/kg | < 0,1 |
| NaClO ₃ | Mg/kg | < 1 |

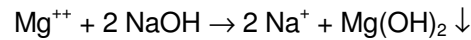
*Tabla 3.3. Composición de la sal de Volterra
utilizada para saturar la salmuera de mar.
[Blancke, 2007]*

Purificación primaria

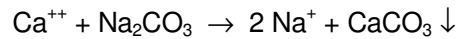
Al principio de la purificación primaria hay que precipitar el Ca y Mg presentes en la salmuera. Por lo tanto, se adicionan diferentes agentes:



- NaOH para precipitar Mg^{++}



- Na_2CO_3 para precipitar Ca^{++}



- Floculante (fécula de patata)

Después, la solución se lleva a clarificar en un depósito, para facilitar su clarificación se usa un filtro de 80 μm para eliminar los sólidos disueltos de la corriente de salida. El fango producido en el depósito está formado básicamente por los precipitados de Ca y Mg, sin embargo no se recupera. Los resultados obtenidos en esta clarificación se detallan en la *Tabla 3.4*.

| | Unidad | Después de la saturación | Después del tratamiento Primario |
|------------------------|--------|--------------------------|----------------------------------|
| Ca²⁺ | g/kg | 3,4 | 0,1 |
| Mg²⁺ | g/kg | 5,5 | 0,01 |

Tabla 3.4 Composición de la salmuera una vez precipitados el Ca y Mg. [Blancke, 2007]

Luego, la solución clarificada, se acidifica añadiendo HCl para obtener un pH 1,5. La solución se agita y se mezcla con aire para ayudar a eliminar el CO_2 que se puede formar por la descarbonatación de la salmuera.

Finalmente es necesario re-saturar la salmuera debido a que la adición de agentes precipitantes reduce la concentración de NaCl a 210 g / kg.

Purificación secundaria

La salmuera se alcaliniza hasta pH 8,6 añadiendo NaOH. Posteriormente se introduce en una columna con una resina (Lewatit TP 208) adecuada para eliminar Ca, Mg y Sr. Los resultados obtenidos por W. Blancke (2007) se detallan a continuación (*Tabla 3.5*).



| | Unidad | UF Agua | Salmuera después ED | Salmuera purificada | Especificación UE-M |
|-------------------------------|--------|-------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Componentes | | | | | |
| Cl ⁻ | g/kg | [11-13,3] | [108-124] | 149 | 151,7 |
| Na ⁺ | g/kg | [5,7-8] | [68-70] | 96 | 98,3 |
| NaCl | g/kg | [16,7-21,3] | [176-194] | 245 | 250 |
| | | | | | |
| Impurezas | | | | | |
| Al | mg/kg | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | 0,1 |
| Fe | mg/kg | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | 0,1 |
| I | mg/kg | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | 0,2 |
| F | mg/kg | < 5 | < 5 | < 0,1 | 1 |
| Ba | mg/kg | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | 1 |
| | | | | | |
| Br _{tot} | mg/kg | [29,1-31,3] | [50,0-52,0] | 200 | - |
| Ca ²⁺ | g/kg | [0- 0,80] | [0,55-2,50] | Σ < 20 ppb | Σ < 20 ppb |
| Mg ²⁺ | g/kg | [0-1,87] | [1,10-3] | | |
| K ⁺ | g/kg | [0-1,4] | [2,9-4,8] | 4,01 | - |
| SiO ₂ | mg/kg | [0-1,5] | [0-1,4] | < 0,5 | 15 |
| SO ₄ ²⁻ | g/kg | [0,2-2,5] | [0-1,3] | 0,3 | 7 g/l |
| B | mg/kg | [1-3,7] | [1-1,2] | 1,66 | - |
| Sr | mg/kg | [2,2 -4,8] | [18,5-20,2] | 0,2 | 1 |
| TOC | mg/kg | 16 | < 1 | < 5 | 20 |

Tabla 3.5. Composición de la salmuera de mar una vez concentrada y purificada.
[Blancke, 2007]

Se observa que después de la purificación, todos los componentes están por debajo de los límites establecidos para el funcionamiento de las membranas. Sin embargo, se observa un aumento de Br, que ya no es explicable ni por el laboratorio, ni por los fabricantes de membrana. Sería un tema a investigar con las otras fuentes. Se tiene que precisar a pesar de todo que el bromo no provoca problema a las membranas, pero impurifica el Cl₂ producido.



En la *Figura 3.14* se encuentra el circuito total de las operaciones necesarias para condicionar el agua de mar para su uso en la electrólisis por celdas de membrana.

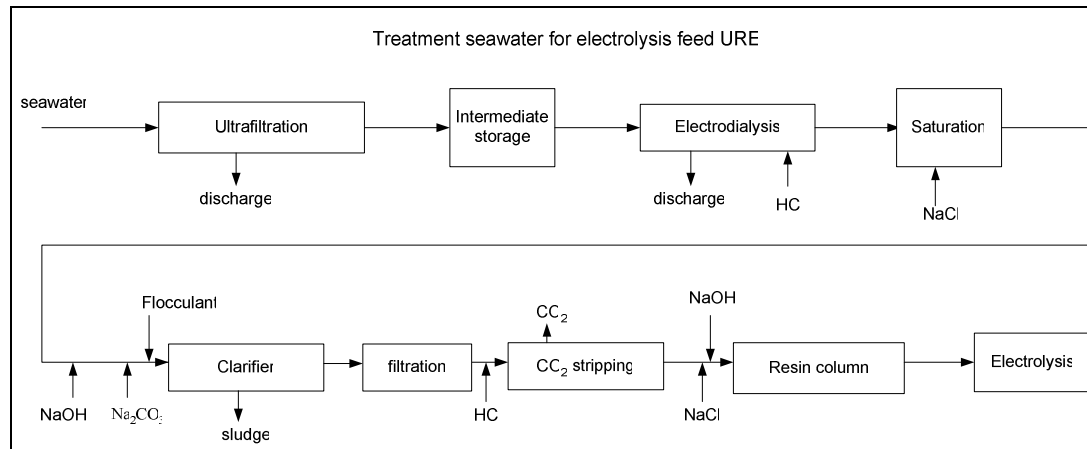


Figura 3.14. Esquema del proceso para el uso de salmuera de mar en celdas de electrólisis. [Blancke, 2007]

b) Resultados

El agua de mar concentrada por electrodiálisis puede ser utilizada en una celda de membrana de electrólisis sin modificar la eficiencia de corriente (*Figura 3.15*) o el consumo de energía (*Figura 3.16*) comparado con la alimentación por sal de minas [Blancke, 2007]. Si el pretratamiento es el adecuado, las membranas no experimentan ningún efecto adverso por lo que puede considerarse esta fuente como una alternativa técnicamente viable o un complemento a la actual alimentación. Sin embargo, se deben tener en cuenta los costes que supondrán el pretratamiento, tanto en material como en operación, y que encarecerán el producto final.



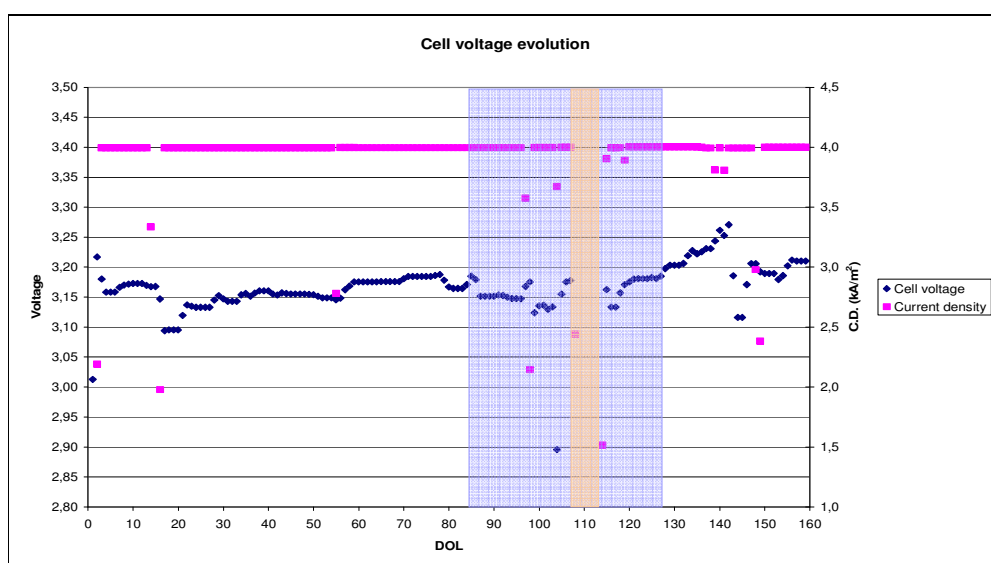


Figura 3.15. Evolución del voltaje y de la densidad de corriente de la celda de electrodiálisis. La zona azul corresponde a los voltajes con alimentación de salmuera de mar. [Blancke, 2007]

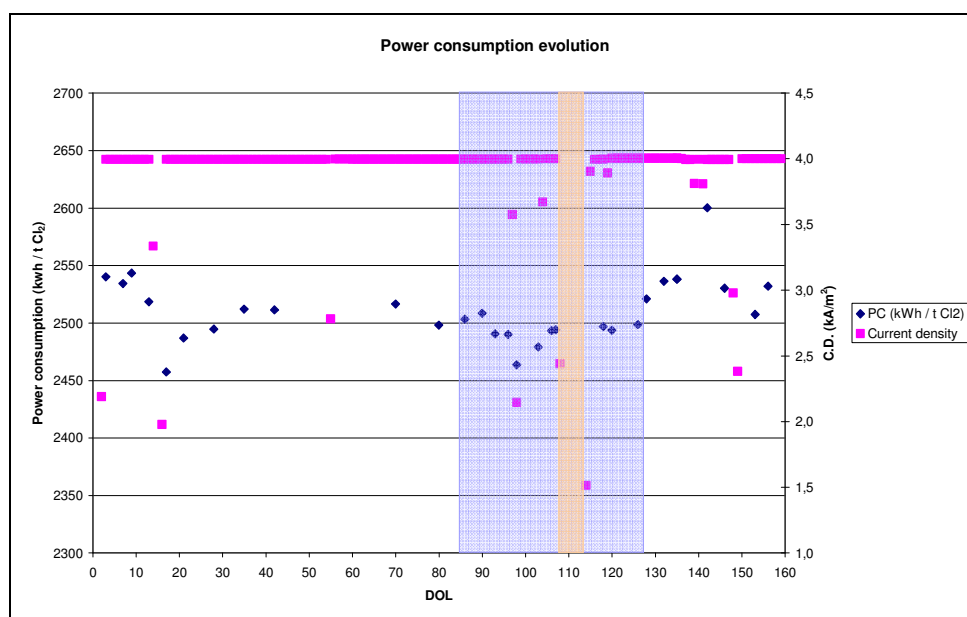


Figura 3.16. Evolución del consumo de energía. La zona azul corresponde a los voltajes con alimentación de salmuera de mar. [Blancke, 2007]



El mayor inconveniente a esta fuente alternativa es la elevada concentración de potasio que se encontrará como impureza en la sosa cáustica producida.

3.5.3. Conclusiones

Se consigue una concentración de alrededor de 175 a 195 g/kg de NaCl en la salmuera después de la electrodiálisis (ED) con un contenido bajo en impurezas. Sin embargo se encuentran problemas con la materia orgánica del agua de mar que satura el ultrafiltro y que se debe tratar adecuadamente.

El concentrado de la electrodiálisis es adecuado para la alimentación en membranas de electrólisis ya que cumple las especificaciones de Al, Fe, I, Br, Ba, SO₄, B y SiO₂, aunque será necesario un tratamiento para reducir el Ca, Mg y Sr mediante purificación y filtración con resinas. El uso de esta salmuera en las celdas de electrólisis no modifica el consumo de energía ni el voltaje respecto al obtenido con sal mineral, pero no puede utilizarse como sustituto a las fuentes tradicionales de sal ya que se necesita una resaturación de la salmuera de mar concentrada. Sin embargo, este método permite disminuir el consumo de sal mineral y puede utilizarse como complemento.

Desde un punto de vista comercial, la presencia de potasio en la salmuera dará concentraciones de hidróxido potásico en la sosa producida, con lo que reducirá su pureza y puede ser un impedimento para su venta.

El proceso de ED es muy sensible a las variaciones de temperatura del flujo de entrada. Para reducir el consumo de energía, se recomienda trabajar por encima de 25°C aunque aumenta el consumo de energía térmica.

3.6. Evaluación del proceso de purificación para las fuentes alternativas

En esta parte, estudiamos el proceso de purificación necesario para los residuos salinos de una ósmosis inversa y de la industria minera. Con una concentración en NaCl de solamente 70 g/kg y 120 g/kg, las salmueras necesitan una pre-concentración con sal sólida.

3.6.1. Fuentes alternativas y purificación primaria

Siguiendo el análisis teórico del proceso de purificación de las fuentes alternativas, recordamos su composición y las especificaciones para optimizar el tiempo de vida de la



membrana de electrólisis en una tabla general (*Tabla 3.6*). Esta se podría estar completada con los análisis precisa de las dos fuentes.

| Impurezas | unidad | Especificación de la membrana | Concentración fuente “ósmosis inversa” | Concentración fuente “industria minera” |
|---|--------|---|--|---|
| Ca + Mg | ppb | 20 | > 1 million | [4 - 8 milones] |
| SO ₄ | g/l | 6 | [2 - 7] | [4 - 7] |
| Sr | ppm | 0,04 | ≈ 13 | |
| SiO ₂ | ppm | 10 | ≈ 6 | |
| Ba | ppm | 0,5 (si [I] = 0,2) 0,05 (si [I] = 0,5) | | |
| I | ppm | 0,5 (si [Ba] = 0,05) 0,2 (si [Ba] = 0,5) | | |
| Fe | ppm | 1 | ≈ 0,07 (*) | |
| Ni | ppm | 0,01 | ≈ 0,013 (*) | |
| Metales pesados | ppm | 0,1 | | |
| Al | ppm | 0,1 | ≈ 0,002 (*) | |
| ClO ₃ | g/l | 20 | | |
| Mn | ppm | 0,1 | ≈ 0,0008 (*) | |
| Cr | ppm | 1 | ≈ 0,0004 (*) | |
| Cu | ppm | 0,01 | ≈ 0,002 (*) | |
| Hg | ppm | 10 | | |
| F | ppm | 0,5 | ≈ 3 (*) | |
| Br | ppm | no limite | ≈ 130 (*) | [0,2 - 0,4] |
| K | ppm | no limite | ≈ 400 | [10 - 24] |
| SS | ppm | 1 | | |
| TOC | ppm | 1 | | |
| Elementos que no cumplen las normas de la membrana. | | | | |
| Elementos a considerar para la calidad de la sosa cáustica (K) y del cloro (Br₂). | | | | |

(*) Según información de Inima (Área de actividad – Desalación): la composición de los vertidos de de ósmosis inversa corresponde a el doble de las concentraciones en sal del agua del mar.

Tabla 3.6. Retroceso de las composiciones de las fuentes alternativas y los objetivos en calidad de tratamiento a cumplir.



Después de la convencional precipitación de los metales en la primera purificación, las siguientes impurezas ya están presentes. Aunque sean en concentraciones más bajas, no cumplen las especificaciones. [Tecnociencia, 2001]

| | |
|-----------|------------------|
| Mg^{2+} | : 0,1 – 1 ppm |
| Ca^{2+} | : 1 – 5 ppm |
| Sr^{2+} | : 0,1 – 5 ppm |
| Ba^{2+} | : 0,05 – 0,5 ppm |

Por lo tanto una segunda purificación de la salmuera será necesaria. Sin embargo, se necesita un paso previo de precipitación para reducir el alto contenido de estos iones antes del intercambio iónico para evitar la saturación de la resina.

Luego tenemos que prever una purificación especial para los dos tipos de fuentes alternativas si tenemos en cuenta la calidad de la sosa; un tratamiento del potasio de la fuente de la industria minera y un tratamiento del níquel, potasio, flúor y bromo de la fuente de ósmosis inversa.

3.6.2. Purificación secundaria:

Para la eliminación de los iones Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , existe dos tipos de resinas de intercambio iónico (*Tabla 3.7*): la primera que llamaremos TP 260 (en referencia con su fabricante Lewatit), tiene un grupo funcional aminometilfosfónico (AMP) mientras la segunda TP 208, tiene un grupo funcional iminodiacético (IDA). La diferencia entre los dos es la selectividad. El tipo AMP tiene más afinidad por los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} y menos por Sr^{2+} y Ba^{2+} que el IDA.



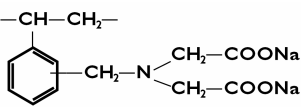
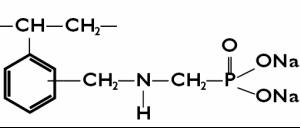
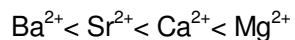
| | TP 208 | TP 260 |
|--|--|--|
| Grupo funcional | ácido iminodiacético:  | ácido aminometilfosfónico:  |
| pH por un proceso efectivo | 10 (entre 8 - 11) | 10 (entre 8 - 11) |
| Temperatura de operación | 60 - 80°C | 60 - 80°C |
| Proporción en Ca²⁺ y Mg²⁺ a la salida | 10 ppb | 10 ppb |
| Carga máxima de impureza en resina | 8 - 10 g Ca ²⁺ / l resina | 12 - 15 g Ca ²⁺ / l resina |
| Concentración de entrada en Ca²⁺ y Mg²⁺ | 1 - 5 ppm | 1 - 5 ppm |

Tabla 3.7. Características comparativas de los dos tipos de resinas TP 208 y TP 260

La elección de la resina depende de la composición de la salmuera de entrada y del criterio sobre el límite del ciclo de cargamento. Si se fija el límite según el “breakthrough” de los iones Ca²⁺ y Mg²⁺, es decir que queremos eliminar sobre todos esos iones (*Figura 3.17*). Elegimos el tipo AMP, TP 260 que tiene el mayor BV (Volumen de Breakthrough). Si se fija según el “breakthrough” del ión Sr²⁺ y Ba²⁺, el tipo IDA, TP 208, da un ciclo de carga más largo.

Ambos tipos pueden formar complejos estables con los iones alcalinotérreos con la preferencia siguiente de la selectividad:



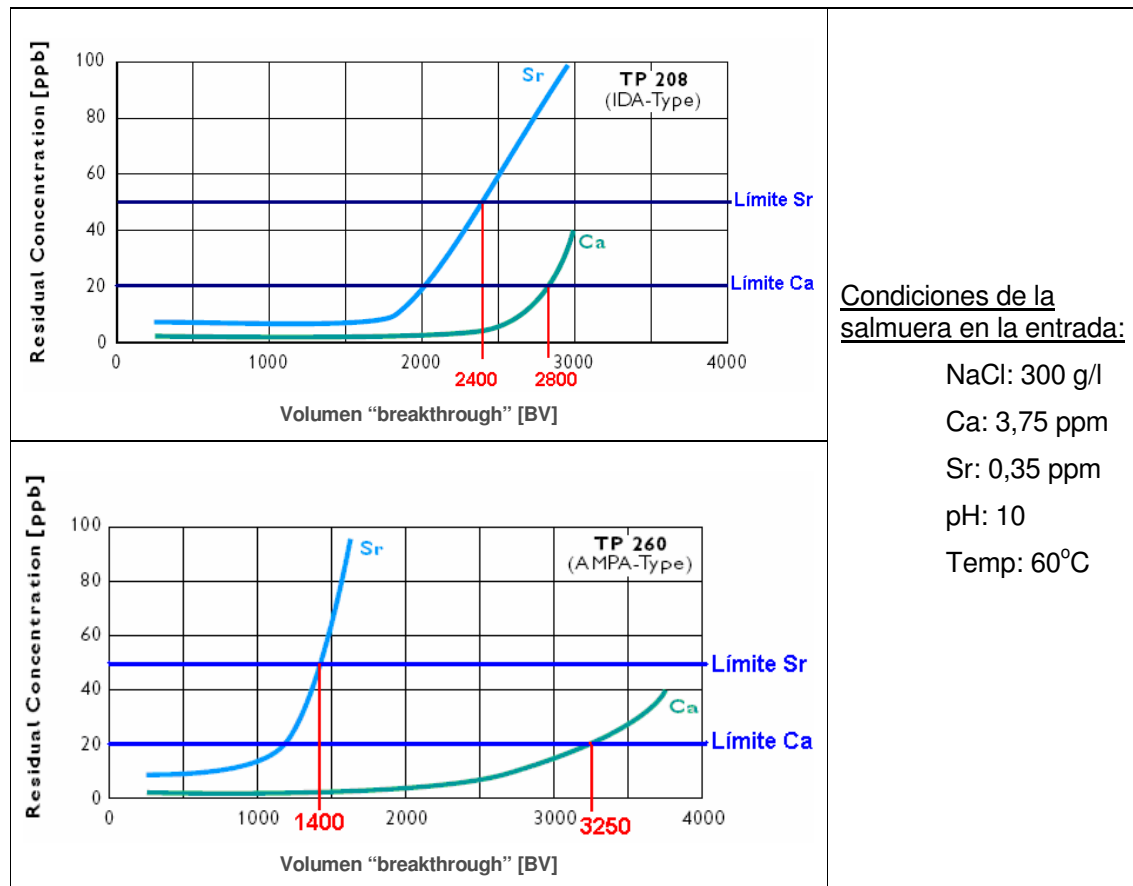


Figura 3.17. Estudio comparativa de los "breakthrough" de cada tipo de resinas para las impurezas Ca^{2+} y Sr^{2+} . [Lewatit,2001]

De las dos fuentes alternativas, necesitamos eliminar más calcio y magnesio que estroncio y bario. Entonces elegimos la resina TP 260.

El sistema de desulfurización de salmueras utiliza una resina que es capaz de eliminar sulfatos de una salmuera sin prácticamente reducir la concentración de NaCl. Llamamos a continuación esa resina M-31 en referencia a su fabricante Dowex. La eliminación de sulfatos no es especialmente buena (aproximadamente un 44%) aunque se compensa por los elevados caudales de salmuera que es capaz de tratar. En salmueras saturadas, se puede aumentar la eliminación obtenida. [Brown, 2001].

3.6.3. Purificación especial

A partir de informaciones accesibles y no confidenciales sobre los tratamientos de salmueras, estudiamos los tratamientos especiales y conocidos para salmueras.



La salmuera procedente de la ósmosis inversa necesita una purificación de Níquel, Flúor y Bromo.

Utilizamos una resina catiónica de ácido débil para la recuperación del níquel. Esta resina TP 207, del fabricante Lewatit, se utiliza en forma de sodio. Se captura cuando pasa a través de la columna como hemos visto en la *Figura 3.10*, y se intercambia un ión de níquel para dos iones de sodio. Esto es así porque la valencia química del níquel es 2, el sodio 1, por lo tanto 1 níquel = 2 sodio cuando está intercambiada.

Para el flúor y el bromo, el tratamiento parece más delicado dado que no se encuentra aún tratamiento de esos elementos en salmuera.

Se presenta a continuación, el esquema simplificada de la purificación secundaria necesaria a la fuente de ósmosis inversa (*Figura 3.18*).

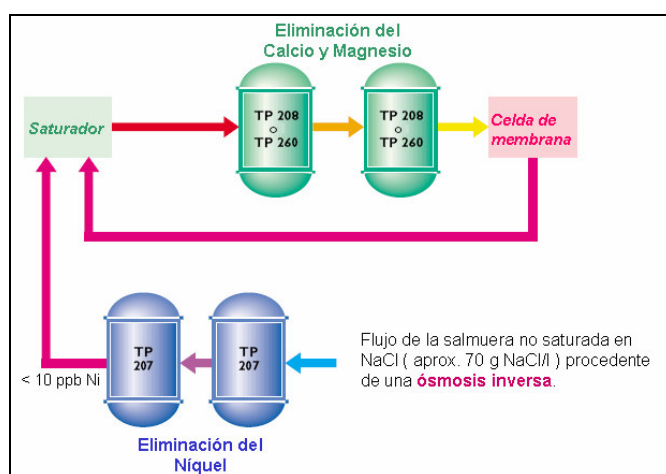


Figura 3.18. Esquema de de la depuración para una fuente en salmuera procedente de una ósmosis inversa. [Lewatit, 2001]



4. ANÁLISIS ECONÓMICA DE LA CONVERSIÓN DE PROCESO

4.1. Coste de inversión

Hay numerosas estimaciones del coste de capital de conversión de las salas de celdas y por supuesto varían según la planta. El coste de capital de conversión para celdas de mercurio típicas debería incluir no solamente el coste de los electrolizadores sino también, al menos, los costes de reciclaje y de evaporación de la sosa, la purificación secundaria y la desclorización de la salmuera. En muchos casos se requiere también una inversión adicional para el enfriamiento de gas adicional, el equipo eléctrico posiblemente nuevo, los cambios de aprovisionamientos, del gas HCl, los nuevos edificios y la puesta fuera de servicio y la limpieza de la planta. Los costes capitales mencionados se extienden de 200 hasta 700 euros por tonelada de cloro. [IPPC, 2000]

El cálculo resulta difícil con los elementos de compensación que existen entre los gastos de inversión y los costes de funcionamiento. Una planta diseñada para funcionar con una densidad de corriente elevada parece más económica en relación con las inversiones iniciales, pero los gastos de funcionamiento y el consumo de energía suben. También hay que tener en cuenta la reglamentación más rigurosa sobre el consumo de energía que puede añadir un coste de inversión.

Presentamos en la siguiente *Tabla 4.1* un análisis comparativo de lo que la conversión de tecnología representa como costes.



| Planta (año de la conversión) | Capacidad anual instalada. (t Cl ₂) | Inversión en M€ | €/ t Cl ₂ | Observaciones |
|--|---|-----------------|----------------------|---|
| Unión Europa OSPARCOM impacto | Calculo sólo para 1 t de cloro | 560-610 | 560-610 | Hipótesis del caso más desfavorable. Coste de fuera de conversión (unidades de secado del cloro, de licuefacción, de hipoclorito, etc.) incluido. |
| Unión Europa OSPARCOM impacto | Calculo sólo para 1 t de cloro | 360 | 360 | "Caso ideal", no modificación de alimentación de energía ni de los edificios. |
| Planta media de cloro en el oeste de Europa (1.) | 157 000 | 92,5 | 590 | Hipótesis del caso más desfavorable. Coste de fuera de conversión incluido. |
| Donau Chemie, Brqckl, Austria (1999) | 60 000 | 14,5 | 242 | Alimentación de energía y edificio de la sala de celdas reutilizadas, coste de fuera de conversión incluido. Además el coste para la capacidad superior de HCl y de la sosa cáustica, limpieza de la planta incluido. |
| | | 11,6 | 194 | Sólo coste de conversión. El de la eliminación de residuos no está incluido. |
| Bayer, Domagen, Alemania (1999) (2.) | 300 000 | 122,7 | 409 | Coste total con el del estudio técnico (ingeniería) y de la construcción (nuevo equipamiento), edificio de la sala de celdas, filtración de la salmueras, equipamiento para el tratamiento de los gases H ₂ y Cl ₂ y compresores reutilizados. Desmontaje de la mayoría de la celdas de Hg no incluido. |
| Borregaard, Sarsborg, Noruega (1997) | 40 000 | 26,6 oct-97 | 665 | Rectificadores reutilizados, nueva sala de celdas, nuevo circuito de la salmuera, estudio y construcción de un centro de vertido de basuras, coste en fuera de conversión incluido. |



| | | | | |
|---|--------------------------------|----------------------|------------|--|
| Asociado Octel, Ellesmere Port, GB (1992) | 40 000 | 14,5 enero -95 | 362,5 | "antiguos" costes (sin experiencia practica prevista), limpieza y la eliminación de partes del sitio contaminadas (excepto el suelo) |
| Aragonesas, Vilaseca, España, (capacidad nueva asociada a una planta de mercurio 1992/1998) | 40 000 | 28 | 700 | Equipamiento de las celdas (≈ 150 hasta 170Euros/t Cl ₂), alimentación en salmuera, rectificadores, nuevo edificio, formación y puesta en servicio incluido. No están incluida las unidades de concentración de la sosa cáustica, de licuefacción y de evaporación del cloro y de la sosa cáustica para la eliminación del oxígeno. |
| Akzo Nobel, Skoghall Suecia (conversión de un tipo de celda a membrana en otra 1999) | 75 000 | 29 dic-99 | 387 | Nueva sala de celdas, rectificadores, celdas y evaporación de la sosa cáustica incluidos. |
| Oxy Tech Systems, Inc 1998 Cálculo adaptado de un proyecto de conversión actual | 122 500 | 51 abril-98 | 416 | Coste neto: sin modificaciones en la alimentación de energía ni de la reconstrucción, algunos trabajos de renovación de equipamientos existentes incluidos. |
| Akzo Nobel, Bohus, Suecia (estimé 1997) | 100 000 | 29 oct-97 | 290 | Rectificadores, limpieza de la planta y eliminación de los residuos no incluidos. |
| UHDE GmbH, 1998 Costes medios de conversión | Calculo sólo para 1 t de cloro | 255 dic-98 | 255 | Coste medio de conversión excepto de la eliminación de residuos. |
| Asahi glass Co, 1998 Costes medios de conversión | 166 000 | 35,4 dic-98 | 213 | Coste de conversión, incluso rectificadores y menos la eliminación de residuos. |
| SOLVAY Martorell | 200 000 | 100 | 500 | Respecto a los observaciones de (1.) y (2.) de la tabla. |

Tabla 4.1. Estudio de comparación de la conversiones comunicadas. [IPPC, 2001b]



Generalmente, los costes de conversión superiores a 600 €/t Cl_2 , incluyen los gastos indirectos a la conversión, como la limpieza de la planta, la formación del personal, el incremento de la capacidad, la puesta en servicio, etc. La mayoría de los costes entre 400 y 600 €/t Cl_2 incluyen una nueva sala de celdas, el consumo de energía, la eliminación de los residuos, etc. Los costes mínimos entre 200 y 400 €/t Cl_2 , incluyen en general un coste para la evacuación de los residuos y / o la limpieza de las partes contaminadas de la planta.

Según Euro Chlor que representa la industria cloro-alcalina, un coste típico de conversión está cerca de 530 €/t Cl_2 . En esa inversión, se toma en cuenta el estudio técnico, el material y la realización así como el desmontaje y la limpieza de las antiguas celdas de mercurio. No incluye los nuevos edificios, los servicios suplementarios o la rehabilitación del sitio.

Sobre el tema de la puesta en fuera de servicio, existe ejemplos de plantas que han realizado la conversión manteniendo una parte (80%) de su producción con las celdas de membranas con sólo unos días de parada total. En un futuro, podemos asumir una puesta en fuera de servicio mínima para reducir los costes en relación con las primeras conversiones. También existe una conversión paso a paso que hemos visto en la *Figura 3.19*. Esta consiste en producir de un lado con celdas de mercurio y del otro con celdas de membranas alimentándolas con una misma salmuera. Sin embargo en ese caso hay que evaluar desde un punto de vista económico la contaminación de mercurio dentro del nuevo equipamiento y de posibles nuevas adaptaciones para el consumo de energía. [IPPC, 2001b]

El paso entre las dos tecnologías de electrólisis tiene también algunas ventajas económicas, en particular:

- Una reducción del consumo de energía,
- Una reducción de las necesidades de mantenimiento y de personal,
- La venta de mercurio.
- Economías en relación con la reducción de emisiones de mercurio y de revisiones médicas del personal sobre el tema del mercurio.

Según Euro Chlor, las conversiones UE-Hg en UE-M son rentables sólo en circunstancias particulares tal como una demanda de capacidad suplementaria, un coste elevado de energía o de mantenimiento cuando la instalación llega al fin de su vida económica.

En Europa, han instalado la mayoría de las celdas de mercurio hasta la mitad de los años 70 y el tiempo de vida económico de una planta está entre 40 y 60 años. Si una conversión

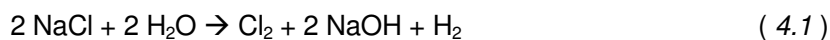


se realiza antes de este tiempo es en general por razones “políticas” o de proyectos de ampliación. [Lindley, 1997]

Para SOLVAY Martorell hemos evaluado su coste de conversión gracias a los observaciones de la *Tabla 4.1*. Tenemos que añadir a los 500 € / t Cl₂ estimado un coste suplementario del acondicionamiento del sistema de purificación especial a las fuentes que queríamos aprovechar. Entonces evaluamos entre 550 € / t Cl₂ el coste de conversión.

4.2. Coste de producción de cada método

Las materias primas son los costes principales en la producción de cloro (50 a 60%). Según la ecuación general (4.1) de la producción de cloro, el mínimo teórico de sal consumido es el mismo para los dos tipos de electrólisis y es igual teóricamente a 1650 kg/kg Cl₂ (4.2). Pero como aprovechamos agua concentradas ya en sal (aunque no saturadas) el consumo en NaCl sería un poco inferior en el nuevo proceso.



$$\text{Consumo NaCl (kg NaCl / kg Cl}_2\text{)} = \frac{\text{PesoMolarNaCl} \left(\frac{\text{g NaCl}}{\text{mol NaCl}} \right)}{\text{PesoMolarCl}_2 \left(\frac{\text{g Cl}_2}{\text{mol Cl}_2} \right)} \times \frac{2 \text{ mol NaCl}}{1 \text{ mol Cl}_2} \quad (4.2)$$

Entonces el consumo de energía es un factor decisivo en la comparación económica. El gráfico (*Figura 4.1*) más abajo compare los consumos específicos de los procesos de electrólisis.

Hay que mirar la “bipolar” UE-M, la “monopolar” es una versión más Antigua de la tecnología de membrana.



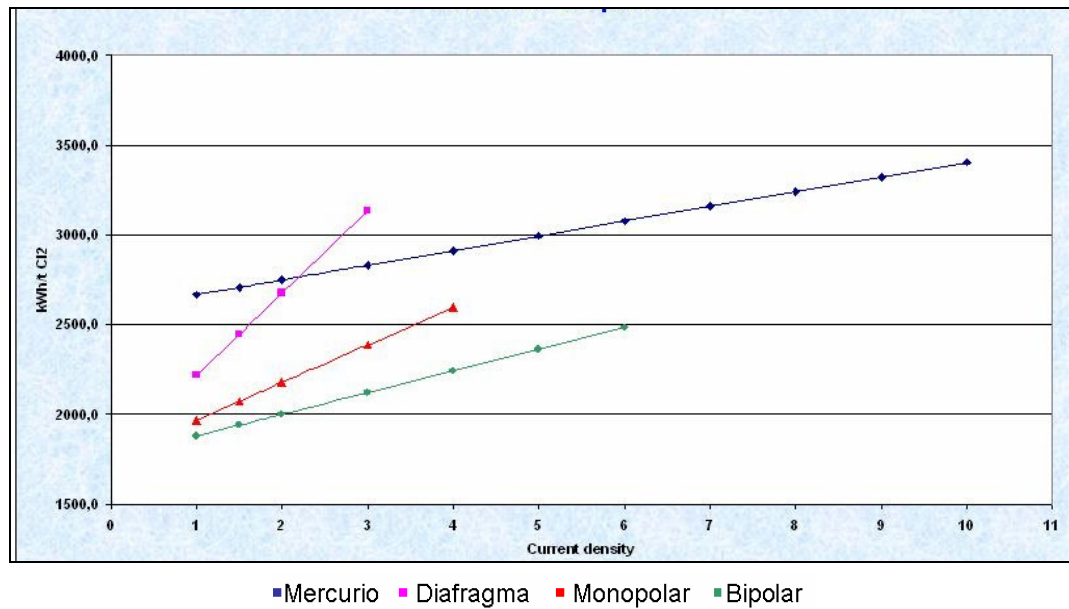


Figura 4.1. Consumo de energía según los diferentes métodos de electrólisis.
[SOLVAY, 1988]

Para la UE-M hay que considerar que el sub-producto NaOH sale de la celda con una proporción de 32% mientras que la UE-Hg es de 50%, entonces tenemos que tener en cuenta la cantidad de vapor necesaria para evaporar una cierta cantidad de agua de la sosa para concentrarla a 50%, lo que está indicado en el gráfico siguiente (Figura 4.2).

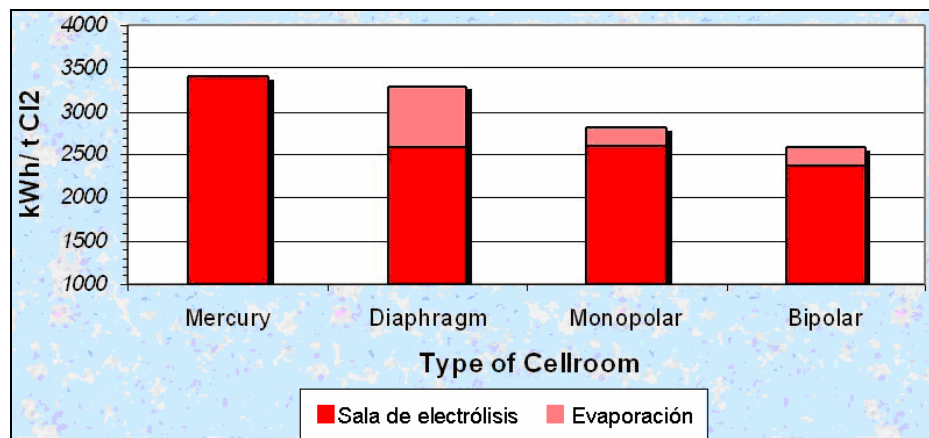


Figura 4.2. Energía específica a la electrólisis y a la evaporación de agua para la concentración de la sosa según el tipo de electrólisis. [SOLVAY, 1988]



El potencial de equilibrio E que adquiere el electrodo de trabajo viene dado por la ecuación de Nernst:

$$E = E_o - (R.T / n.F).\ln (C / Co)$$

donde:

- E_o es el potencial estándar del par redox estudiado en el electrodo de referencia utilizado para medirlo.
- R , la constante de los gases perfectos, $8,3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- T , la temperatura absoluta, $^{\circ}\text{K}$.
- n , el número de electrones involucrados en la reacción.
- F , el equivalente electroquímico (Faraday. $1F = 96.500 \text{ culombios} \cdot \text{equivalente gramos}^{-1}$)

Aquí presentamos en la *Tabla 4.2*, para resumir, el consumo de cada proceso. El factor k mencionado, representa la resistencia total que existe entre el ánodo y el cátodo. En UE-Hg, el factor k resulta de la linearización grafica de la relación de la tensión en los bordes de la celda con la densidad de corriente catódica, $U = f(D)$, entre dos densidades de corriente D_1 y D_2 elegidas en función de las condiciones usuales de explotación. Entonces tenemos:

$$k \left(m\Omega \cdot m^2 \right) = \frac{U_1 - U_2 (V)}{D_1 - D_2 \left(\frac{kA}{m^2} \right)} \quad (4.3) \quad [\text{SOLVAY, 1985}]$$

En UE-M, el principio es igual, pero la resistencia principal, por supuesto, es la membrana que se encuentra entre el ánodo y el cátodo. Entonces el factor k es más alto en relación con la tecnología de mercurio. El orden de tamaño de las nuevas membranas es de 0,12 a 0,14 $m \Omega \cdot m^2$.



| | Unidad | UE-Hg | UE-D | UE-M mono. | UE-M bipolar |
|---------------------------|---|-------------|-------------|---------------|-----------------|
| E _o | V | 3.15 | 2.35 | 2.35 | 2.35 |
| E | V | 4.15 | 3.2 | 3.4 | 2.92 |
| Densidad de corriente | kA / m ² | 10 | 1.7 | 4 | 5 |
| k fact | mΩ.m ² | 0.1 | 0.60 | 0.26 | 0.15 |
| Energía para electrólisis | kWh / t _{Cl₂} | 3400 | 2580 | 2595 | 2362 |
| Energía para evaporación | kWh / t _{Cl₂} | - | 704 | 225 | 225 |
| Total | kWh / t_{Cl₂} | 3400 | 3284 | 2820 | 2587 |

Tabla 4.2. Resumen del consumo de energía en los diferentes procesos. [SOLVAY, 1988]

4.3. Balance económico

En esta parte, comparamos de un manera general la inversión que necesita la conversión con las economías anuales que genera el cambio de proceso.

4.3.1. Reducción de consumo eléctrico:

Evaluamos en la *Tabla 4.3* la reducción de los costes de energía eléctrica.

| | Mercurio | Membrana | Δ |
|--|----------|----------|---|
| Electricidad para electrólisis (kWh / t) | 3 400 | 2 362 | 1038 |
| Consumo en concentración de sosa | - | 225 | - 225 |
| Total | | | 813 kWh / t_{Cl₂} |

Tabla 4.3. Reducción de consumo eléctrico



4.3.2. Costes diversos de explotación

Podemos considerar una reducción aproximativa de los costes anuales en relación con el mantenimiento, el personal, y el consumo de sal. Pero existen gastos suplementarios que compensan estas reducciones. Por ejemplo, como las fuentes alternativas contienen elementos peligrosos para las membranas, se necesitará más reactivos y tendremos que cambiar regularmente las membranas.

4.3.3. Amortización

| | |
|---|--|
| <u>Producción (P):</u> | 200 000 t _{Cl₂} / año |
| <u>Coste de inversión (I):</u> | Entre 500 y 600 € / t Cl ₂ sea entre 100 y 200 millones de € de inversión total. |
| <u>Reducción de consumo eléctrico (Re):</u> | 813 kWh / t _{Cl₂} |
| <u>Utilidad de la producción:</u> | 80% |
| <u>Coste del kWh (Ce):</u> | 0,035 € / kWh |
| Según Tarifa Horaria de Potencial | |
| <u>Reducción de consumo eléctrico anual (Re/año):</u> | 80% · P · Re = 130,08 millones de kWh / año |
| <u>Ahorro anual (A):</u> | Re/año · Ce = 4,55 millones de € |
| <u>Retorno de la inversión:</u> | I / A = 44 años |

En el estudio anterior hemos evaluado de una manera aproximativa el retorno de inversión de una conversión de proceso de electrólisis de mercurio a membrana con fuentes alternativas que sería cerca de 45 años. Para un análisis más completa tendremos que evaluar precisamente el consumo de reactivos, el coste de mantenimiento y de personal para cada tipo de proceso, tener en cuenta la inflación de los precios y los eventualidades imprevistas.



5. PRESUPUESTO DEL PROYECTO

En este capítulo se desglosan los diferentes costes que se derivan de la realización del presente proyecto:

| COSTES | PRECIO |
|---|-------------------|
| Recursos Humanos | 11 700,00 |
| Material | 51 190,00 |
| Instrumentación | 4 210,00 |
| Transporte - viaje | 767,00 |
| Costes Generales (luz, agua, telefono, internet, etc) | 230,00 |
| | 108 097,00 |
| Imprevistos (15%) | 16 214,55 |
| Suma | 124 311,55 |
| IVA (16%) | 19 889,85 |
| TOTAL | 104 201,40 |

Tabla 5.1. Costes generales del proyecto.

A continuación se muestran con más detalle los costes de cada sección:

RECURSOS HUMANOS:

| Actividad | Cantidad (h) | Coste unitario (€/h) | Coste total (€/h) |
|---|--------------|----------------------|-------------------|
| Búsqueda y estudio bibliográfico | 250 | 10 | 2 500 |
| Realización experimental y toma de muestras | 600 | 12 | 7 200 |
| Estudio y tratamiento de datos | 80 | 15 | 1 200 |
| Confección de la memoria | 75 | 12 | 800 |
| TOTAL | | | 11 700 |

Tabla 5.2. Detalles y subtotal de los costes de recursos humanos.



MATERIAL:

| Equipos | Cantidad | Coste unitario (€) | Coste total (€) |
|----------------------------------|---------------|--------------------|-----------------|
| <i>Material del laboratorio:</i> | <i>51 055</i> | | |
| ICP | 1 | 70 000,00 | 40 000,00 |
| Accesorios del ICP | 1 | 20 000,00 | 10 000,00 |
| Matraz aforado 100 mL | 10 | 15 | 150 |
| Matraz aforado 500 mL | 2 | 20 | 40 |
| Matraz aforado 1 L | 2 | 30 | 60 |
| Agitador magnético/calefactor | 1 | 205 | 205 |
| Material general de laboratorio | | | 200 |
| Reactivos de laboratorio | | | 400 |
| <i>Material de oficina:</i> | <i>135</i> | | |
| Oficina | | | 75 |
| Informática | | | 60 |
| TOTAL | | 51 190 | |

Tabla 5.3. Detalles y subtotal de los costes materiales.

INSTRUMENTACION:

| Actividad | Cantidad (h) | Coste unitario (€/h) | Coste total (€/h) |
|-------------------------------------|--------------|----------------------|-------------------|
| Cromatografía iónico (CI) | 240 | 15 | 3 600 |
| Espectroscopia de absorción atómica | 30 | 15 | 450 |
| Turbímetro | 20 | 8 | 160 |
| TOTAL | | 4 210 | |

Tabla 5.4. Detalles y subtotal de los costes instrumentales.



TRANSPORTE - VIAJE:

| Actividad | Cantidad (h) | Trayecto total (km) | Coste total (€/h) |
|---|--------------|---------------------|-------------------|
| <i>Transporte:</i> | <i>257</i> | | |
| Martorell <> Barcelona | 4 | 200 | 70 |
| Visita planta piloto de desalación del agua de mar. | 1 | 50 | 17 |
| Tomas de muestras regulares | 12 | 480 | 170 |
| <i>Viaje:</i> | <i>510</i> | | |
| Viaje en Rosignano (Italia) Unidad de investigación electrolisis (2 pers.) | 1 | | 510 |
| TOTAL | | | 767 |

Tabla 5.5. Detalles y subtotal de los costes de transporte y viaje.

El coste total del proyecto asciende a **CIENTO CUATRO MIL DOSCIENTOS UNO EUROS CON CUARENTA CENTIMOS (104 201,40 €)**.



CONCLUSIONES

El estudio de la reutilización de residuos salinos en recintos industriales cloro-álcali pertenece a un campo bastante reciente de la ingeniería medioambiental. El presente estudio teórico, de un sistema de purificación de fuentes alternativas a la electrólisis mediante membranas es muy importante dado que es el punto de inicio de un proyecto medioambiental innovador, sobre el tema del ciclo de agua urbana.

La primera etapa fue de entender el proceso de fabricación del cloro, e identificar, en el caso de fuentes nuevas de residuos salinos, los parámetros importantes para analizar sus influencias sobre un reciente método de electrólisis. El proceso mediante membrana es una técnica "limpia" que depende de muchos parámetros, como la densidad de corriente, el pH y la pureza de la salmuera. Existen muchas patentes de purificación de aguas para alimentar la celda de membranas, pero los residuos salinos son tan dependientes de su origen y su entorno que es difícil de encontrar información adaptada.

De manera general, la definición de las etapas de tratamientos para la producción de cloro con membranas es bastante clara, dado que sus especificaciones y sus características son conocidas. La parte más difícil es la adaptación a una fuente alternativa particular. Por su composición, la salmuera implica a menudo, tratamientos que no han sido creados para residuos de origen marino o minero. Resulta que la carga total de impureza de estas fuentes es un conjunto de elementos muy diversos, con unos diferentes comportamientos peligrosos a la producción.

Utilizando bases de datos o nuevas pruebas, debe intentarse, para cada fuente particular, determinar la caracterización de la salmuera. Una vez conocidas los principales elementos de las salmueras, la elección del modelo de purificación depende de la calidad de los productos a obtener (sosa cáustica) y de las condiciones de electrólisis (densidad de corriente, fabricante de membrana).

Un objetivo de este proyecto era buscar, analizar y entender los tratamientos existentes para determinar una purificación adaptada a las fuentes alternativas que querríamos aprovechar. Algunos tratamientos de purificación secundaria, como los de calcio y magnesio, están ya dominados, pero quedan bastante tratamientos especiales de residuos salinos que aún no están investigados por la industria cloro-álcali.

En el presente trabajo también hemos mostrado un método adecuado para la concentración de salmueras procedentes de rechazos de desalación o residuos mineros por electrodiálisis para su uso en la electrólisis de membrana.



El tratamiento de un residuo salino solamente puede hacerse mediante la identificación y la cuantificación de todos los parámetros influyentes, es decir mediante un análisis preciso de la salmuera.

Dado que no tenemos datos precisos de la composición de la salmuera concentrada a partir de electrolisis es difícil diseñar un método de depuración para su uso en células de membrana. Sin embargo, en el presente trabajo se han mostrado formas convencionales de depuración que podrían utilizarse en caso de ser necesario.

La necesidad de definir un residuo salino para su purificación exige la necesidad de autorizaciones para tomas de muestras y compra de aparatos de medida adaptados. A continuación del proyecto, el mes que sigue a la redacción de este presente informe será consagrado a la valorización de residuos salinos a través de análisis precisos y completos de las fuentes alternativas.



AGRADECIMIENTOS

Al término de la redacción de este informe, querría manifestar mi agradecimiento a José Luís CORTINA y Carlos ALADJEM por haberme ofrecido la oportunidad de participar en este proyecto innovador en temas medioambientales.

Quisiera agradecer también José Luís OCHANDO por permitirme conocer desde el seno mismo del laboratorio de Solvay Martorell una empresa moderna, dinámica, y humana.

Especial agradecimiento a Sandra CASAS por su acompañamiento y apoyo en la realización de este presente, a Vicente LOZANO por sus sugerencias y correcciones idiomáticas.

Mi agradecimiento lo hago extensivo a todos los que me han dado su tiempo en explicaciones e informaciones: el equipo del proyecto Sostaqua, la unidad de investigación en electrólisis de Rosignano y el personal de SOLVAY Martorell particularmente el laboratorio y la unidad de fabricación.



BIBLIOGRAFÍA

Referencias bibliográficas

[ANE, 2005]

Asociación Nacional de Electroquímica (ANE), de los productores españoles del cloro, 2005. <http://www.cloro.info/index.asp?page=588>

[Agbar, 2005]

AGBAR, *Datos y análisis diarias a largo del colector de Llobregat*, 2005

[Avilla, 2000]

AVILLA J., *Lo Esencial Acerca del Intercambio Iónico*, p3, <http://www.agualatinoamerica.com/docs/PDF/5-6-02avilla.pdf>

[Badia, artículo]

BADIA J. GUITARD, *La Salinització de la conca del Cardener-Llobregat al Bages*.

[BADIA, foto]

BADIA J. GUILTARD, Foto para Institució Catalana d'Història Natural. <http://ichn.iec.cat>

[Bataille, 2000]

BAITAILLE X., *livre interactif de chimie*, enero 2000 <http://chimie.scola.ac-paris.fr/Sitedechimie/accueil.htm>

[Blancke, 2006]

BLANCKE W., *Production of NaCl concentrated brine from seawater for chlor-alkali membrane electrolysis: 4 months exploitation of an Asahi Glass micro pilot cell*, Unidad de investigación en electrólisis, SOLVAY Italia Rosignano, 2006.

[Blancke, 2007]

BLANCKE W., *Production of NaCl concentrated brine from seawater for chlor-alkali membrane electrolysis: exploitation of saturated super purified seawater in a chlor-alkali micro pilot cell*. Unidad de investigación en electrólisis, SOLVAY Italia Rosignano, 2007.

[Bowen, 2001]

BOWEN W.R., WELFOOT J.S., *Modelling the performance of membrane nanofiltration—critical assessment and model, development*, Chem. Eng. Sci. 57, 2002, p1121–1137.



[CENIT, 2007]

CENIT, Recursos del proyecto 2007, *Proyecto SOSTAQUA SOLVAY - AGBAR*, JL Ochando, C. Aladjem, 2007.

[EROSKI revista, 2004]

Cosumer.es Eroski nº 80 septiembre 2004,
<http://revista.consumer.es/web/es/20040901/medioambiente/>

[EUROCHLOR]

EURO CHLOR, Bruxelles, Belgique, [www.eurochlor.org].

[EUROCHLOR, 2005]

EUROCHLOR, Information resource, *Chlorine plants January 2005*.
<http://www.eurochlor.org/plants>

[Floor, 2006]

Dr J. FLOOR Anthoni, director de Seafriends, *The chemical composition of seawater*, 2000 - 2006 www.seafriends.org.nz/oceano/seawater.htm

[Garcia, 2002]

GARCIA L., Grupo Aragonesas, *Actuaciones para la minimización del impacto del vertido de sustancias peligrosas en la industria química*, Barcelona, octubre 2002, p14.

[García, 2005]

GARCIA L., *Experiencia en la aplicación de las MTD's en el sector cloro álcali en Catalunya*, Grupo Aragonesas, Barcelona, abril 2005, p47.
http://mediambient.gencat.net/Images/43_56819.pdf

[Grágeda, 2006]

GRAGEDA Mirko y Mario, *Desarrollos actuales en tratamientos de riles por métodos electroquímicos*, mayo 2006, a. p13, b. p9-10
http://cabierta.uchile.cl/revista/29/mantenedor/sub/educacion_4.pdf

[Grupotar, 2004]

GRUPOTAR, Escuela Universitaria Politécnica de Sevilla, 2004
<http://tar5.eup.us.es/master/formacion/edar/temario/tratam1/decantacion.htm>

[Inima]

INIMA Medio Ambiente, S.A, Documento interno.



[IPPC, 2001]

IPPC Integrated Pollution Prevention and Control, *Reference Document on Best Available Techniques in the Chlor-Alkali Manufacturing industry*, Diciembre 2001, a p10, b p94-95, c p23.

[Latorre, 2004]

LATORRE M., IV Congreso Ibérico de Gestión y Planificación del Agua, *Costes económicos y medio ambientales de la desalación de agua de mar*, Tortosa, 2004
http://www.congreso.us.es/ciberico/archivos_acrobat/ManuelLatorre.pdf

[Lewatit, 2005]

LEWATIT, Lanxess Energizing Chemistry, *Product Information*, 2005.
<http://www.lewatit.com/>

[Lindley, 1997]

LINDLEY A., ICI Chemicals & Polymers, UK
An Economic and Environmental Analysis of the Chlor-Alkali Production Process
Report prepared for the European Commission during a secondment to DG III C-4, 1997.
<http://www.chem.unep.ch/mercury/2001-ngo-sub/Eurochlor/sub1ngoatt6.pdf>

[MARTÍNEZ, 2003]

MARTINEZ, S. Sinibaldi, Dirección General de Calidad Ambiental, *La indústria del clor-àlcali, Document de referència sobre les millors tècniques disponibles aplicables a la indústria*, Generalitat de Catalunya - Departament de Medi Ambiental, 2003.

[MMA, 2006]

Ministerio del Medio Ambiente, *El Ministerio de Medio Ambiente presenta el acuerdo voluntario sobre el control de emisiones del sector del cloro-álcali*, Nota de Prensa, www.mma.es, 2006.

[OCHOA, 1996]

OCHOA J - R., *Electrosíntesis y Electrodialisis, Fundamentos, aplicaciones tecnológicas y tendencias*, Madrid: 1996, a p136 - p144, b p76.

[ONO, 2006]

Desmineralizadores, Web dedicada al tratamiento de desmineralización de agua por intercambio iónico, 2006, <http://webs.ono.com/desmineralizadores/tipos.html>



[Rovira, 2004]

ROVIRA F., CASAS SABATAS J., *Balance de sales en la cuenta del río Llobregat*, Departament d'Enginyeria Minera i Recursos Naturals, UPC, Barcelona, 2004.
<http://www.eurojai.com/pdf/MA-147.pdf>

[Schäfer, 2000]

SCHAFER H. LAUBLI M. DORIG R., *Ion Chromatography Theory Columns and Eluents*, Metronm Ion analysis, 2000.

[SFC, 2005]

SFC, Société Française de Chimie, Chlore, Dichlore.
http://www.sfc.fr/Donnees/espace_travail/mine/cl/texcl.htm

[SOLVAY, 1985]

SOLVAY S.A., *Les Fabrications Electrolytiques – Généralités et Description*, Documentos internos, (Conocimientos general de la industria cloro-álcali), 1985.

[SOLVAY, 1988]

SOLVAY S.A., *Notions générales pour exploitants de cellules à membrane*, Documentos internos, (Conocimientos general de la industria cloro-álcali), 1988.

[SOLVAY, 2003]

COMPLEJO SOLVAY MARTORELL, *Límites de vertidos*, Resolución de la Agencia Catalan del Agua (ACA), Ref. AA2003001556, 20 noviembre 2003.

[SOLVAY, 2007]

SOLVAY S.A., Documentos internos Martorell, *Historia de la Fábrica y Procesos de fabricación*, 2007. <http://www.solvaymartorell.com>

[SOLVAYMARTORELL, 2005]

COMPLEJO SOLVAY MARTORELL, *Manual de explotación*, Martorell: 2005.

[SOLVAYMARTORELL, 2007]

COMPLEJO SOLVAY MARTORELL, *Especificaciones para salmuera entrada en célula*, Documentos internos, 2007.

[Tecnociencia, 2001]

TECNOCIENCIA, *Resinas de Intercambio iónico. Funcionamiento*, 2001.
<http://www.tecnociencia.es>



Bibliografía complementaria

[AGBAR, 2007]

GRUPO AGBAR noticias, *Sostaqua, un proyecto de I+D+i liderado por Aguas de Barcelona, obtiene el apoyo del Programa CENIT, impulsado por el Ministerio de Industria*, 15 febrero 2007. http://www.agbar.es/esp/a-1-1_ficha_noticias.asp?e=503

[BELGOCHLOR, 2004]

BELGOCHLOR, *Livre blanc du chlore*, Editor : J. Houtmeyers, président de Belgochlor, novembre 2004, p2.2-1 – p2.5-5.

[ELPAIS, 2007]

ELPAIS.COM Cataluña, *Agbar crea un centro tecnológico del agua para investigar y gestionar crisis*, 27 febrero 2007.
http://www.elpais.com/articulo/cataluna/Agbar/crea/centro/tecnologico/agua/investigar/gestionar/crisis/elpepuespcat/20070227elpcat_15/Tes

[Euro Chlor report, 1997]

Euro Chlor, *Recommendations for a Best Available Techniques Reference Support Document*, Production by the Electrolysis of Brine, November 1997.

[HISPAGUA, 2007]

HISPAGUA, Sistema Español de Información sobre el Agua, *El centro de I+D de Agbar y la UPC emplearán a 30 investigadores*, 27 febrero 2007.

[Schmittinger, 1999]

SCHMITTINGER P., *Chlorine Principles and Industrial Practice*, Wiley-vch, 1999





ANEXOS

Anexo A. Recursos del proyecto Sostaqua

El proyecto del consorcio SOSTAQUA se enmarca en el área de la tecnología del agua y el medioambiente y tiene como objetivo mejorar el ciclo sostenible del agua, basado en la búsqueda de desarrollos tecnológicos.

Por eso, se trata de un conjunto de tres áreas principales que son agua, energía y residuos.

Actualmente, en el ciclo urbano del agua (ver figura), tomamos de los ríos y los acuíferos el agua necesario a las industrias y al consumo de agua potable. Los procesos del ciclo urbano del agua, potabilización, distribución, colección, drenaje y después depuración requieren, hoy, una gran cantidad de energía. Además, se forman de estas operaciones, salmueras y aguas usadas que vuelven en el medio natural.

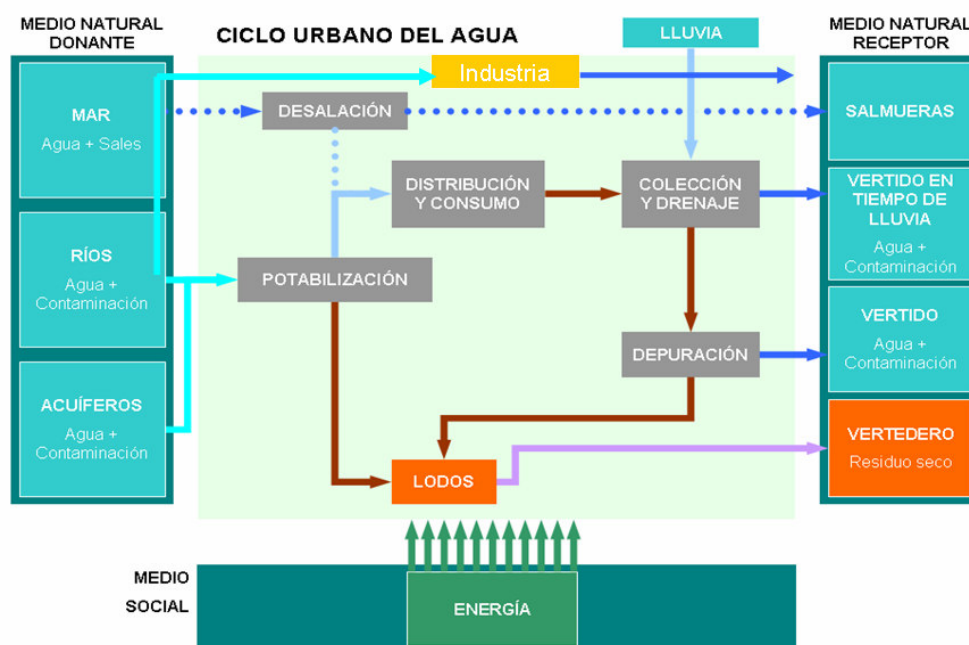


Figura A.1: Esquema del ciclo urbano del agua convencional

El ciclo urbano del agua convencional causa ahora problemas en los diversos sectores Agua, Residuos, Energía, Salud y medioambiente.

- Agua: Escasez y sobreexplotación de recursos.



Los problemas originados por una gestión no sostenible de los recursos pueden poner en compromiso el suministro futuro de agua potable a la población.

- Residuos: Exceso de subproductos.

El gran volumen de estos residuos (lodos), su difícil tratamiento y su polémico destino final hacen necesario el planteamiento de soluciones viables.

- Energía: Déficit energético.

Los tratamientos avanzados ligados al ciclo urbano del agua requieren una entrada creciente de energía, obtenida tradicionalmente de la conexión a la red eléctrica.

- Salud y medioambiente: Impactos negativos.

Aparecen nuevos problemas asociados a la reutilización creciente del agua y a la presencia de los denominados contaminantes y patógenos emergentes.

Sostaqua proyecta de mejorar el ciclo por nueve objetivos:

1. Incremento de la eficiencia de la desalinización,
2. Valorización del agua residual,
3. Valorización de las aguas pluviales como recurso,
4. Incremento en la eficiencia de la gestión,
5. Valorización, minimización e inertización de fangos y lodos,
6. Valorización, minimización de salmueras y residuos salinos,
7. Autosuficiencia energética de depuradoras,
8. Aumento de la sostenibilidad energética,
9. Protección de la salud y el medio ambiente.

Así se desarrollaran nuevas tecnologías hacia un ciclo urbano del agua autosostenible (ver figura).



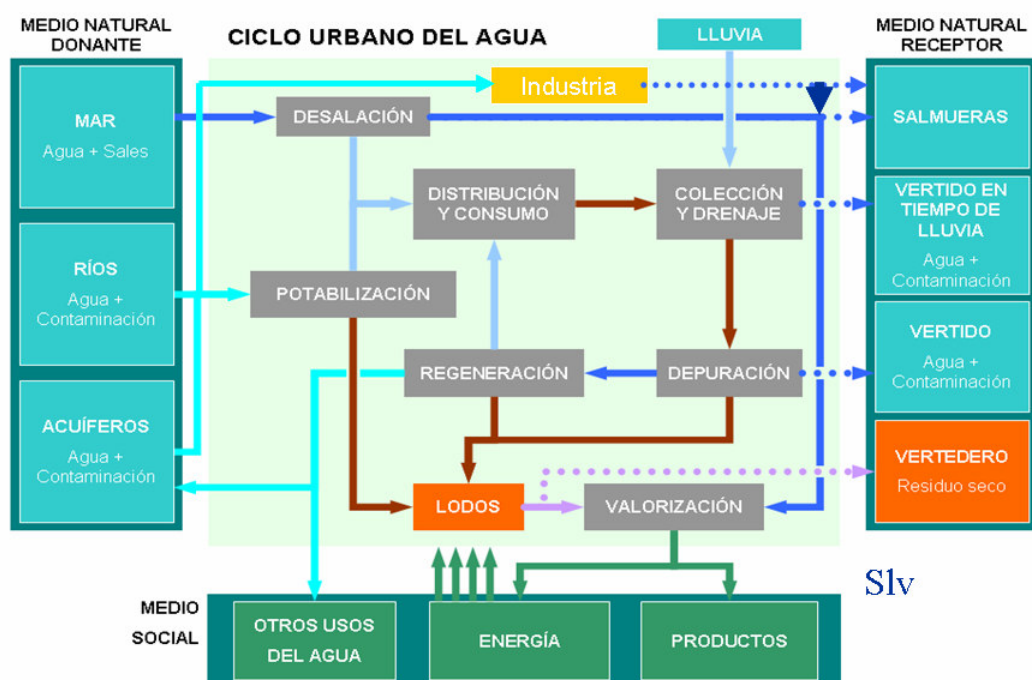


Figura A.2: Esquema del ciclo urbano del agua autosostenible.



Anexo B. Composición del suelo en Cardona

- 1) Unidad halítica superior. Compuesta de capas alternadas de halita (NaCl) y argila, también con yeso o anhidrita (CaSO_4). La potencia es de un mínimo de 30 m en las zonas planas, pero mucho más grande en las zonas plegadas.
- 2) Unidad carnalítica que consta mayoritariamente de halita con algunas capas intercaladas de carnalita -cloruro de potasio y magnesio. El grosor medio es de unos 80 m.
- 3) Unidad de silvinita o silvita, compuesta por capas alternas de halita y silvinita -cloruro de potasio. Tiene unos 20-30 m de potencia. Es el nivel explotado por la minería potásica en Súrria, Sallent y Basareny y, hasta 1990, en Cardona.
- 4) Unidad halítica inferior, sal gris de muro. Es el nivel más potente, la única sal es halita.
- 5) Unidad anhidrita. Constituye la base de la formación salina, sólo 5-10 m de potencia.



Anexo C. Requerimientos para las celdas de Membranas

Como se ha descrito anteriormente, para poder utilizar la salmuera de las fuentes alternativas para la producción de cloro y sosa mediante membranas, será necesaria una purificación previa para eliminar o reducir la concentración de aquellos compuestos que superen el límite establecido para el buen funcionamiento del proceso.

El proceso de producción de cloro y sosa por membrana es muy sensible a elementos que puedan colmatar la membrana o destruirla. Los límites establecidos para ciertos componentes dependen de la densidad de corriente utilizada y del fabricante; los efectos de estos sobre el proceso o las membranas se detallan a continuación.

[2] OPERATING CONDITION OF THE MEMBRANE

1. SPECIFICATION of FEED BRINE

| Acidification with HCl | | No | | Yes | |
|------------------------|---------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Current density | kA/m ² | 5 or less | Between 5 and 6 | 5 or less | Between 5 and 6 |
| Ca + Mg | ppb as Ca | 20 or less | 20 or less | 20 or less | 20 or less |
| SO ₄ | g/l | between 5 and 8 | between 5 and 8 | between 5 and 8 | between 5 and 8 |
| ClO ₂ | g/l | 15 or less | 15 or less | 15 or less | 15 or less |
| Sr | SiO ₂ 15 ppm or less | ppb | 20 or less | 20 or less | 20 or less |
| | SiO ₂ 5 ppm or less | ppb | 60 or less | 60 or less | 60 or less |
| | SiO ₂ 1 ppm or less | ppb | 100 or less | 100 or less | 100 or less |
| SiO ₂ | ppm | 15 or less | 15 or less | 10 or less | 5 or less |
| I | ppm | 0.50 or less | 0.50 or less | 0.20 or less | 0.20 or less |
| Ba | ppm | 1.0 or less | 0.50 or less | 0.50 or less | 0.10 or less |
| Al | ppm | 0.10 or less | 0.10 or less | 0.10 or less | 0.10 or less |
| Fe | ppm | 1.0 or less | 1.0 or less | 1.0 or less | 1.0 or less |
| Ni | ppb | 10 or less | 10 or less | 10 or less | 10 or less |
| Mn | ppb | 50 or less | 50 or less | 50 or less | 50 or less |
| Cr | ppm | 1.0 or less | 1.0 or less | 1.0 or less | 1.0 or less |
| Cu | ppb | 10 or less | 10 or less | 10 or less | 10 or less |
| Hg | ppm | 10 or less | 10 or less | 10 or less | 10 or less |
| F | ppm | 0.50 or less | 0.50 or less | 0.50 or less | 0.50 or less |
| Other Heavy Metals | ppm as Pb | 0.10 or less | 0.10 or less | 0.10 or less | 0.10 or less |
| Insoluble | ppm | 0.50 or less | 0.50 or less | 0.50 or less | 0.50 or less |
| Total Organics | ppm | 10 or less | 10 or less | 10 or less | 10 or less |

Tabla B.1. Especificaciones para la membrana Asahi Glass Flemion 8020



Table 2
Brine Impurities That Effect Performance of Nafion® Membrane

| Impurities | Typical Limits ≤ 4 kA/m ² | Typical Limits > 4 kA/m ² | Physical Effects | Performance Effects | Typical Control |
|--------------------|---|--|---|---|---|
| Calcium | <30 ppb Combined Ca and Mg | <20 ppb Combined Ca and Mg | Precipitates in membrane. | May reduce CE to 80%. | Ion exchange treatment. |
| Magnesium | See Calcium | See Ca | Precipitates in membrane. | Increases voltage. | Flocculation and settling in Primary Brine Treatment, filtration in Secondary Treatment, and Ion Exchange Treatment. |
| Strontium | <500 ppb | <400 ppb | Precipitates in membrane. | Less severe than Ca. | Ion exchange treatment (Sr may break through resin beds sooner than Ca and Mg). |
| Barium | <1 ppm | <500 ppb | Precipitates in membrane. | Less severe than Ca and Sr. | Settling in Primary Brine Treatment and some Ion Exchange resins will remove Barium. |
| Sodium Sulfate | <10 gpl as Na ₂ SO ₄ | 8 gpl as Na ₂ SO ₄ ⁽¹⁾ | Diffuses through membrane; some precipitates in membrane. | Concentrations in excess of 10 gpl can cause CE decline. | Barium or calcium precipitation or brine purge. |
| Iodine | <1 ppm | <200 ppb | Is oxidized to iodate in the anolyte, and to periodate if it enters the membrane. At higher concentrations, sodium paraperiodate will precipitate damaging the membrane. At lower concentrations Iodine may precipitate with alkaline earth cations. | Reduces CE to 80- 85%. Less severe CE reduction. | Methods for removing iodine from brine are not known. Purging can provide some reduction. |
| Aluminum Silica | Al<100 ppb SiO ₂ <10 ppm | Al<100 ppb SiO ₂ <8 ppm | Under acidic conditions aluminum will dissolve and combine with silicates and precipitate in membrane. | May reduce CE to 90-93%. | Careful settling in Primary Brine Treatment and subsequent filtration helps control clays. |
| Iron | Fe<1 ppm | Fe<1 ppm | Iron oxide forms in anolyte, collects on anode and membrane surfaces, and can cause anode side blinding. | May increase voltage and reduce CE below 90%. | Limit in salt supply; sodium ferrocyanate (YPS) is common anti-caking agent. |
| Sodium Chlorate | <20 gpl | <20 gpl | Interferes with NaCl measurement. | Increases chlorates in caustic. | Purge, or destroy in recirculation loop. |

⁽¹⁾ A lower limit of 4g/L after achieving steady state of operations is recommended to reduce the synergistic effects of barium and iodide.

| Impurities | Concentration Studied | Effect on Membrane | Effect on Electrolyzer Performance | Comments |
|------------|--------------------------|-----------------------|---|---|
| Mercury | 12 ppm | No effect | Small fraction passes through membrane to caustic. Cell voltage increases 200 mV with steel cathode, but returns to normal if mercury removed from brine. Effects may be irreversible with an activated cathode. | Mercury may be present if brine loop is shared with a mercury cell room. |
| Bromide | 50 ppm | No effect | Unknown | |
| Fluoride | 5 ppm | No effect | May affect performance of electrode coatings. | |

Tabla B.2. Especificaciones para la membrana Nafion de Du Pont



Anexo D. Composición detallada del agua de mar

Presentamos en la tabla los detalles químicos de los principales elementos.

| Ion químico | Valente | Concentración en ppm, mg/kg | Parte de salinidad | Peso Molecular | mmol/kg |
|----------------------------|---------|-----------------------------|--------------------|----------------|---------|
| Cloruro Cl | -1 | 19 345 | 55.03 | 35.453 | 546 |
| Sodio Na | +1 | 10 752 | 30.59 | 22.990 | 468 |
| Sulfato SO ₄ | -2 | 2 701 | 7.68 | 96.062 | 28.1 |
| Magnesio Mg | +2 | 1 295 | 3.68 | 24.305 | 53.3 |
| Calcio Ca | +2 | 416 | 1.18 | 40.078 | 10.4 |
| Potasio K | +1 | 390 | 1.11 | 39.098 | 9.97 |
| Bicarbono HCO ₃ | -1 | 145 | 0.41 | 61.016 | 2.34 |
| Bromuro Br | -1 | 66 | 0.19 | 79.904 | 0.83 |
| Bromato BO ₃ | -3 | 27 | 0.08 | 58.808 | 0.46 |
| Estroncio Sr | +2 | 13 | 0.04 | 87.620 | 0.091 |
| Floro F | -1 | 1 | 0.003 | 18.998 | 0.068 |

Tabla C.1. Composición de solutos sólidos principales del agua del mar. [Floor, 2006]

A continuación, presentamos aquí la composición del agua de mar a 3,5% de salinidad.

| Element | ppm | Element | ppm |
|---------------------------|---------|-------------------|-----------|
| Hydrogen H ₂ O | 110,000 | Molybdenum Mo | 0.01 |
| Oxygen H ₂ O | 883,000 | Ruthenium Ru | 0.0000007 |
| Sodium NaCl | 10,800 | Rhodium Rh | . |
| Chlorine NaCl | 19,400 | Palladium Pd | . |
| Magnesium Mg | 1,290 | Argentum (silver) | 0.00028 |
| Sulfur S | 904 | Ag | 0.00011 |
| Potassium K | 392 | Cadmium Cd | . |
| Calcium Ca | 411 | Indium In | 0.00081 |
| Bromine Br | 67.3 | Stannum (tin) Sn | 0.00033 |
| | | Antimony Sb | |



| | | | |
|------------------|-----------|-----------------|------------|
| Helium He | 0.0000072 | Tellurium Te | . |
| Lithium Li | 0.170 | Iodine I | 0.064 |
| Beryllium Be | 0.0000006 | Xenon Xe | 0.000047 |
| Boron B | 4.450 | Cesium Cs | 0.0003 |
| Carbon C | 28.0 | Barium Ba | 0.021 |
| Nitrogen ion | 15.5 | Lanthanum La | 0.0000029 |
| Fluorine F | 13 | Cerium Ce | 0.0000012 |
| Neon Ne | 0.00012 | Praesodymium Pr | 0.00000064 |
| Aluminium Al | 0.001 | Neodymium Nd | 0.0000028 |
| Silicon Si | 2.9 | Samarium Sm | 0.00000045 |
| Phosphorus P | 0.088 | Europium Eu | 0.0000013 |
| Argon Ar | 0.450 | Gadolinium Gd | 0.0000007 |
| Scandium Sc | <0.000004 | Terbium Tb | 0.00000014 |
| Titanium Ti | 0.001 | Dysprosium Dy | 0.00000091 |
| Vanadium V | 0.0019 | Holmium Ho | 0.00000022 |
| Chromium Cr | 0.0002 | Erbium Er | 0.00000087 |
| Manganese Mn | 0.0004 | Thulium Tm | 0.00000017 |
| Ferrum (Iron) Fe | 0.0034 | Ytterbium Yb | 0.00000082 |
| Cobalt Co | 0.00039 | Lutetium Lu | 0.00000015 |
| Nickel Ni | 0.0066 | Hafnium Hf | <0.000008 |
| Copper Cu | 0.0009 | Tantalum Ta | <0.0000025 |
| Zinc Zn | 0.005 | Tungsten W | <0.000001 |
| Gallium Ga | 0.00003 | Rhenium Re | 0.0000084 |
| Germanium Ge | 0.00006 | Osmium Os | . |
| Arsenic As | 0.0026 | Iridium Ir | . |
| Selenium Se | 0.0009 | Platinum Pt | . |
| Krypton Kr | 0.00021 | Aurum (gold) Au | 0.000011 |
| Rubidium Rb | 0.120 | Mercury Hg | 0.00015 |
| Strontium Sr | 8.1 | Thallium Tl | . |
| Yttrium Y | 0.000013 | Lead Pb | 0.00003 |
| Zirconium Zr | 0.000026 | Bismuth Bi | 0.00002 |
| Niobium Nb | 0.000015 | Thorium Th | 0.0000004 |
| | | Uranium U | 0.0033 |
| | | Plutonimu Pu | . |

Nota! ppm= partes por millón = mg/litro = 0.001g/kg.

Referencia: TUREKIAN Karl K: *Oceans*. 1968. Prentice-Hall



Anexo E. Nociones de cromatografía iónica

El termino cromatografía es el nombre general de un amplio abanico de técnicas cuyo objetivo es la separación de los componentes de una muestra líquida sin partículas en suspensión. La separación de los componentes se da por la distinta interacción (química o física) que tienen éstos con la fase estacionaria y con la fase móvil o eluyente.

En el laboratorio de SOLVAY Martorell, utilizamos la cromatografía iónica para cualificar y cuantificar soluciones salinas. La combinación de una columna rellena de una resina de intercambio iónico con un detector de conductividad es la técnica de cromatografía iónica más usada. Esta técnica tiene por fase estacionaria, una resina de intercambio iónico que contiene grupos cargados, con la propiedad de separar especies ionizadas (cationes o aniones), y por fase móvil tiene generalmente una solución amortiguadora de pH.

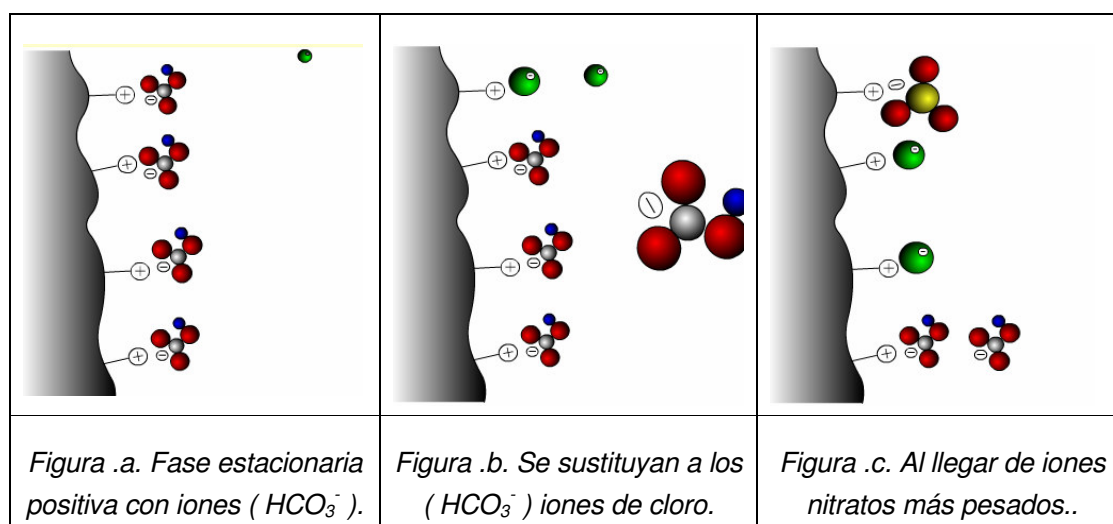


Figura E.1 Esquema del proceso de cromatografía iónica. [Bataille, 2000]

En la Figura a. la fase estacionaria está cargada positivamente con grupos funcionales. Los correspondientes contraiones, aniones hidrógenos carbonatos (HCO_3^-), están situados a proximidad de los grupos funcionales y pueden ser intercambiados con otros iones de misma carga en la fase móvil. El primer anión que llega es el más móvil, es decir el más pequeño, en la Figura b. ión cloro (Cl^-). Se fija sobre la resina echando el ión (HCO_3^-). Luego, en la Figura c. un ión nitrato (NO_3^-) viene cambiarse con un ión cloro que echa otro ión (HCO_3^-) más abajo en la columna. De un traslado a otro, el eluyente separa los iones cloros de los iones nitratos.



Un anión como el sulfato (SO_4^{2-}) con doble carga, será arrastrado con el eluyente más tarde que los aniones de una única carga como el cloro y el nitrato.

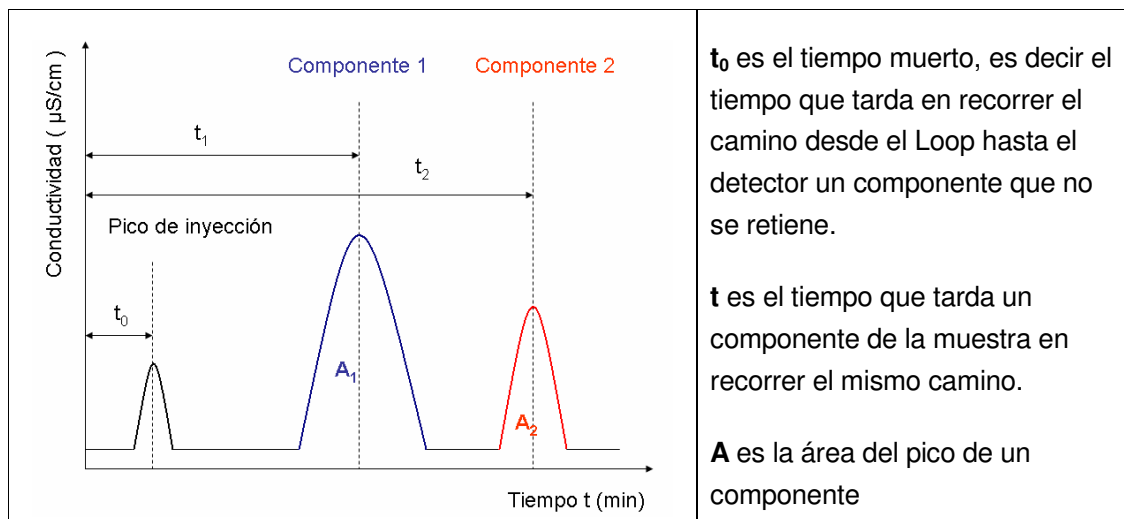


Figura E.2 Gráfico de resultados por cromatografía iónica.

Conocemos por comparación de áreas de los picos con un gráfico de patrón de proporciones determinadas, las concentraciones de los iones presentes en la muestra.
(Figura E.2)



Anexo F. Compromiso voluntario del sector cloro-álcali Europeo

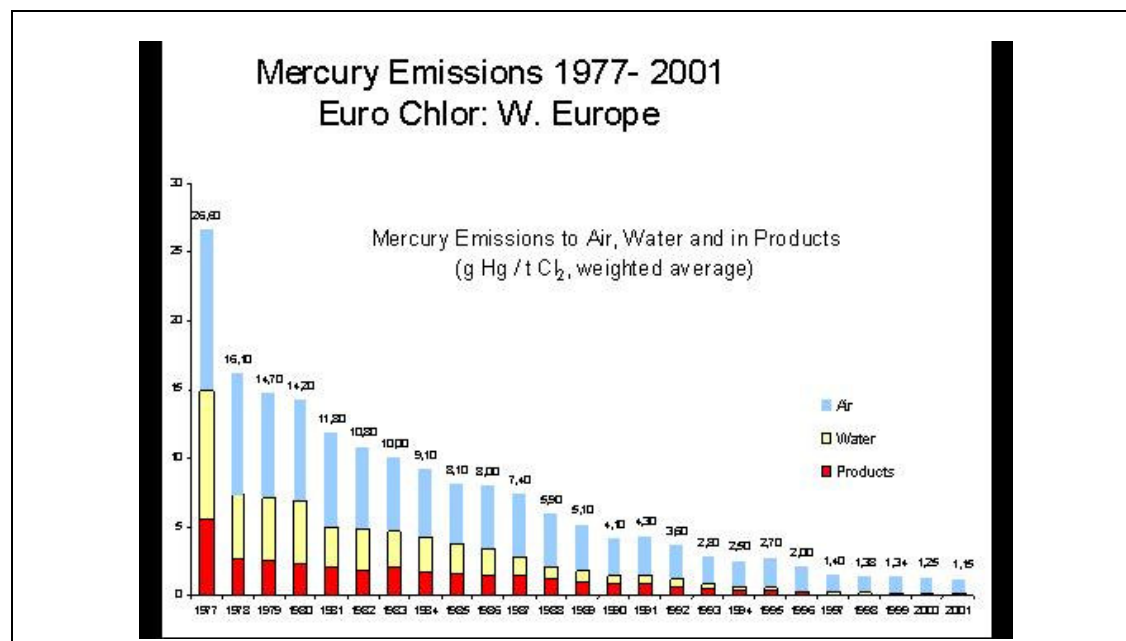
(EURO CHLOR)

En julio de 1999 se suscribió este Compromiso.

Los puntos de este compromiso son:

1. No instalar nuevas celdas de producción de cloro por la tecnología de amalgama de mercurio.
2. No vender ni transferir celdas de mercurio a terceros países.
3. Conseguir los siguientes límites de emisión de mercurio en el año 2007.
 - 1,5 g/t de emisiones totales por planta.
 - 1,0 g/t de emisiones globales entre todas las plantas.
4. Realizar auditorías externas
5. Terminar de operar la tecnología de mercurio antes del año 2020, realizando la reconversión progresivamente y de forma natural.
6. Controlar adecuadamente y con seguridad el mercurio sobrante de la reconversión de tecnología.

Actualmente los resultados obtenidos por el global de las plantas cloro-álcali europeas son:



Anexo G. Electrodialisis y características de la planta piloto en Rosignano

ESTUDIO DE LA ELECTRÓLISIS

La electrodialisis es una tecnología de membrana que bajo la influencia de un campo eléctrico continuo, permite extraer sustancias ionizadas disueltas en una disolución acuosa a través de membranas selectivas de intercambio iónico.

Así, una celda de electrodialisis está formada por membranas catiónicas y aniónicas selectivas dispuestas alternativamente, tal como se muestra en la figura. Entre ellas se forman corrientes debido a la diferencia de potencial que provoca la movilidad de los iones a través de las membranas: los cationes se mueven hacia el cátodo y los iones hacia el ánodo. En el transporte, los aniones pueden cruzar las membranas selectivas de aniones pero no las de cationes. Lo contrario ocurre con los cationes. Como resultado se forman dos soluciones entre las membranas: una más diluida (el permeado) y otra más concentrada que la disolución de alimentación.



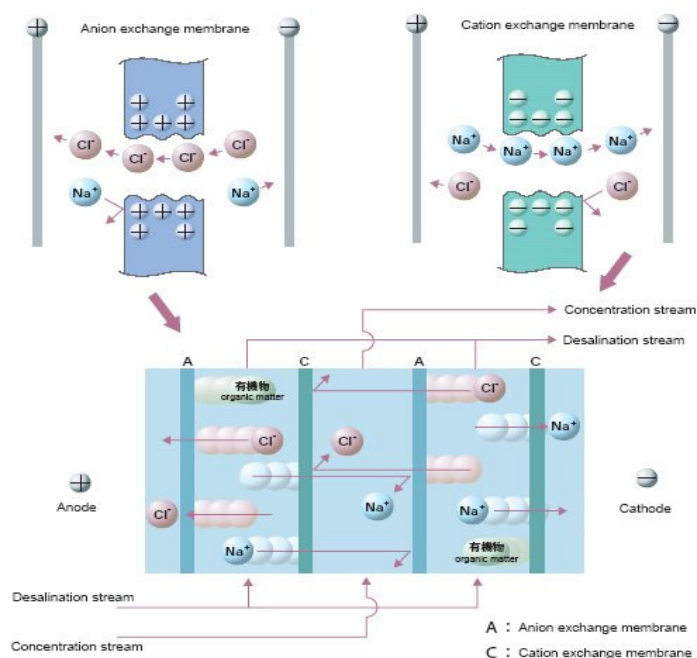


Fig. Esquema del funcionamiento de las celdas de electrólisis

Ref. Production of nacl concentrated brine from seawater for chlor-alkali membrane electrolysis: 4 months exploitation of an Asahi Glass micro pilot cell. *W. Blancke*

En el caso concreto de agua de mar como alimentación a la celda de electrodiálisis, se forma cloro en el ánodo e hidrógeno en el cátodo.

En la experiencia de concentración del agua de mar con celdas de electrodiálisis para su uso en una planta de producción de cloro-sosa mediante electrólisis, una membrana Asahi Glass fue utilizada con las siguientes características:



CARACTERÍSTICAS DE LA PLANTA PILOTO DE LA UNIDAD DE INVESTIGACIÓN DE ROSIGNANO (ITALIA):

- Electrodiálisis:

| | |
|--------------------------------|----------------------|
| Modelo | CH-0 |
| Tipo Membrana | Selemion |
| Dimensiones de membrana | 160 mm x 280 mm |
| Espacio entre membranas | 0,75 mm |
| Dimensión efectiva de membrana | 120 mm x 175 mm |
| Area efectiva de membrana | 0,021 m ² |
| Numero de parejas de membranas | 10 |

- La siguiente Tabla resume los potenciales eléctricos típicos medidos a 3 A/m²:

| | Diferencia de voltaje (V) |
|--|---------------------------|
| 1 conjunto membrana aniónica-catiónica | 0,27 |
| Compartimento anódico | 4,40 |
| Compartimento catódico | 2,00 |
| TOTAL | 9,30 |

Tabla. Subdivisión del potencial [W. Blanke].

- Electrólisis piloto:

| | |
|------------------------|----------------------|
| Superficie | 1 dm ² |
| Ánodo | Expamet S10 |
| Cátodo | Expamet NiorMopOr 15 |
| Distancia ánodo-cátodo | 1 mm |
| Membrana | F8020 |

